

①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑪ DE 3302534 A1

⑤① Int. Cl. 3:  
**C07C 93/14**  
A 61 K 7/13

⑳ Aktenzeichen: P 33 02 534.7  
㉔ Anmeldetag: 26. 1. 83  
㉕ Offenlegungstag: 4. 8. 83

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①  
26.01.82 LU 83900 27.09.82 LU 84391

⑦① Anmelder:  
L'Oreal, 75008 Paris, FR

⑦④ V rtreter:  
Reitstötter, J.,  
Prof.Dipl.-Ing.-Chem.Dr.phil.Dr.techn.; Kinzebach,  
W., Dipl.-Chem. Dr.phil., Pat.-Anw., 8000 München

⑦② Erfinder:  
Bugaut, Andree, 92100 Boulogne, FR; Genet, Alain,  
93360 Neuilly-Plaisance, FR

30.01.83  
Erfindung

⑤④ Aminoverbindungen, Verfahren zu deren Herstellung, Färbemittel, die sie enthalten und Verfahren zum Färben von Haaren

Die vorliegende Erfindung betrifft neue 1-(Phenoxy-substituierte)-3-amino-2-propanol-Verbindungen, deren extranukleare Amingruppe gegebenenfalls substituiert sein kann, und ein Verfahren zu ihrer Herstellung. Die Erfindung betrifft auch Färbemittel für Haare, welche diese neuen Verbindungen enthalten und ein Verfahren zum Färben, welches diese Mittel anwendet.

(33 02 534)

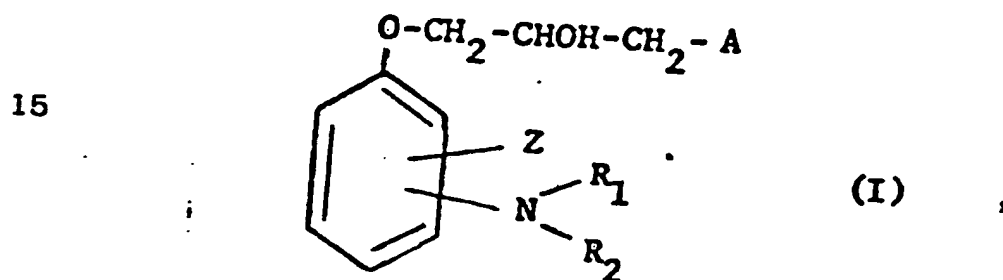
M/24 002

- / -

5

P a t e n t a n s p r ü c h e

10 1. Aminoverbindungen der allgemeinen Formel (I):



20 und ein einsprechendes Säureadditionssalz,  
worin

- Z für  $\text{NO}_2$  oder  $\text{NH}_2$  steht;

25 - A für NY oder  $\text{N}^+ \begin{matrix} \text{Y} \\ \text{Y}' \end{matrix} \text{X}^-$  steht,

30 worin Y zwei <sup>same</sup> gleiche oder <sup>different</sup> verschiedene  
Niedrigalkyl- oder Niedrighydroxyalkyl-  
gruppen mit höchstens 4 Kohlen-  
stoffatomen bedeutet, wobei diese beiden  
Gruppen gegebenenfalls mit dem Stickstoffatom  
das sie trägt, einen Morpholin- oder  
Piperidin-Heterocyclus bilden, wobei einer  
35 oder beide Substituenten, welche Y bilden,  
außerdem für Wasserstoff stehen können,

1

wenn A nur NY bedeutet,

5

und worin Y' eine Niedrigalkylgruppe mit höchstens 4 Kohlenstoffatomen darstellt und X für ein Anion steht;

10

$-R_1$  und  $R_2$ , die gleich oder verschieden sein können, ein Wasserstoffatom, einen Niedrigalkyl oder -hydroxyalkylrest mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen bedeuten, wobei folgendes gilt, wenn A für NY steht:

15

1) wenn Z in 4-Stellung am Benzolring steht und wenn  $NR_1R_2$  in Position 2 steht, bedeuten  $R_1$  und  $R_2$  beide ein Wasserstoffatom,

20

einer der beiden Y-Substituenten steht nicht für eine Äthylgruppe, wenn der andere Substituent ein Wasserstoffatom bedeutet,

25

und die beiden Y-Substituenten bilden nicht mit dem Stickstoffatom, das sie trägt, einen Morpholin- oder Piperidin-Heterocyclus, und

30

2) wenn einer der beiden Y-Substituenten ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe und der andere eine Alkylgruppe darstellen, kann Z nicht in 3-Stellung und  $NR_1R_2$  nicht in 2-Stellung stehen, wobei  $R_1$  für ein Wasserstoffatom steht und  $R_2$  ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe bedeuten.

35

1

2. Verfahren zur Herstellung der Verbindung der Formel (I) nach Anspruch 1 und eines Säureadditionssalzes davon, worin:

- Z für  $\text{NO}_2$  steht;

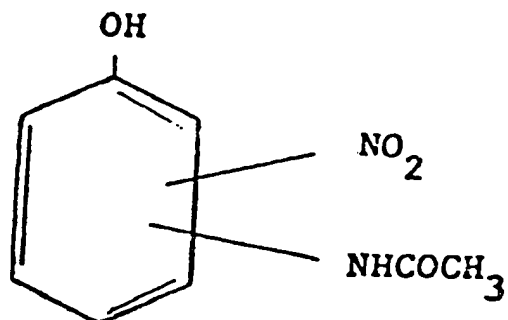
- A die Bedeutung NY hat,

worin Y zwei gleiche oder verschiedene Niedrigalkyl oder Niederhydroxyalkylgruppen mit höchstens 4 C-Atomen bedeutet, wobei diese beiden Gruppen gegebenenfalls mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Morpholin- oder Piperidin-Heterocyclus bilden, wobei einer oder beide Y-Substituenten außerdem Wasserstoff bedeuten können;

-  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  Wasserstoffatome darstellen, mit der Maßgabe, daß wenn Z in 4-Stellung am Benzolring und wenn  $\text{NR}_1\text{R}_2$  in 2-Stellung stehen, einer der beiden Y-Substituenten nicht für Äthyl steht, wenn der andere Substituent ein Wasserstoffatom darstellt, und die beiden Substituenten, welche i darstellen, nicht mit dem Stickstoffatom, das sie trägt, einen Morpholin- oder Piperidinring bilden,

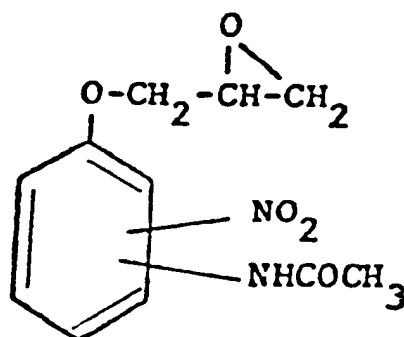
gekennzeichnet durch folgende Stufen:

a) man läßt auf die bekannte Verbindung der Formel II:



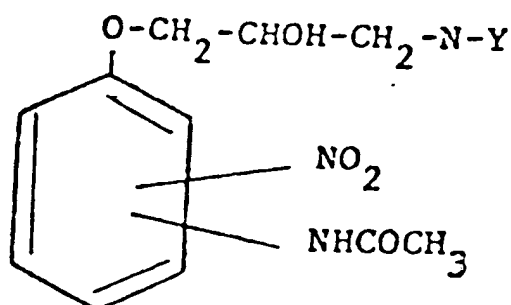
(II)

Epichlorhydrin einwirken und erhält die Verbindung der Formel (III):



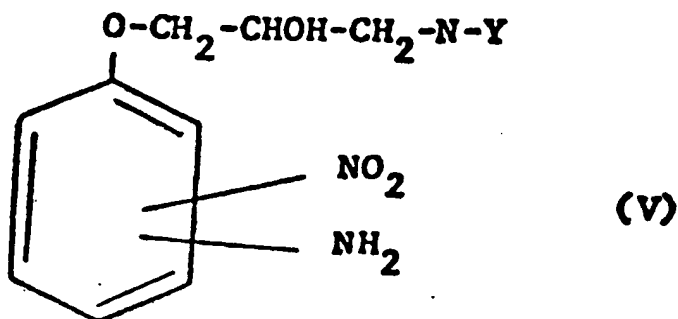
(III)

b) man läßt auf die Verbindung der allgemeinen Formel III ein Amin der Formel HNY einwirken, worin Y die oben angegebene Bedeutung hat, und erhält die Verbindungen der Formel IV:



(IV)

1  
5  
c) auf die Verbindung der allgemeinen Formel IV  
läßt man eine starke Säure, wie beispielsweise  
Chlorwasserstoffsäure, einwirken, und erhält  
die Verbindungen der Formel (V):



15  
worin Y die oben angegebenen Bedeutungen besitzt.

3. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der  
allgemeinen Formel (I) und eines entsprechenden  
Säuresalzes, worin:

20  
Z für  $\text{NH}_2$  steht;

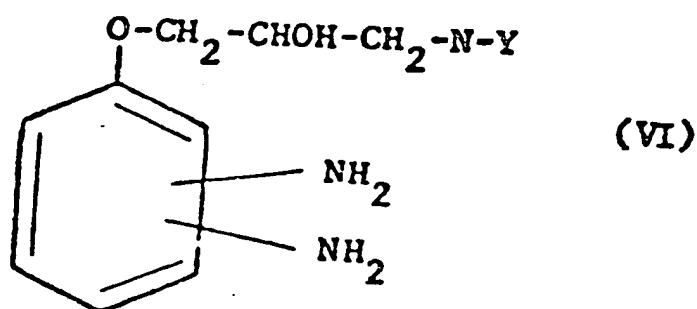
A die Bedeutung NY hat,

25  
worin Y zwei gleiche oder verschiedene Niedrig-  
alkyl- oder Hydroxyniedrigalkylgruppen mit höchstens  
4 C-Atomen bedeuten, wobei diese beiden Gruppen  
gegebenenfalls mit dem Stickstoffatom, an das  
sie gebunden sind, einen Morpholin- oder  
30  
Piperidin-Heterocyclus bilden, und einer oder  
beide Substituenten, die Y darstellen auch  
Wasserstoff bedeuten können,

35  
 $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  für Wasserstoffatome stehen,  
unter dem Vorbehalt, daß wenn Z in 4-Stellung  
am Benzolring und  $\text{NR}_1$ ,  $\text{R}_2$  in 2-Stellung sind,  
einer der beiden Y-Substituenten

1  
5 nicht für eine Äthylgruppe steht wenn der andere Substituent ein Wasserstoffatom darstellt, und die beiden Substituenten, welche Y bilden, nicht mit dem Stickstoffatom, das sie trägt, einen Morpholin- oder Piperidinring bilden,

10 dadurch gekennzeichnet, daß man die nach Anspruch 2 erhaltenen Verbindungen einer Reduktion der Nitrogruppe unterwirft, um die Verbindungen der Formel (VI)



25 zu erhalten,  
worin Y die oben angegebenen Bedeutungen besitzt.

30 4. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I) und eines entsprechenden Säureadditionssalzes davon, worin:

Z für eine  $\text{NO}_2$ -Gruppe steht;

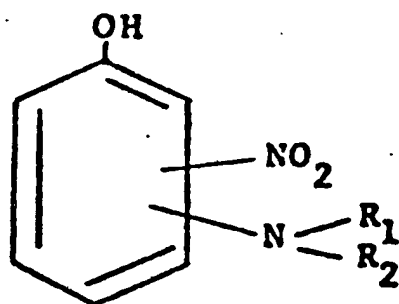
35 A für NY steht,

worin Y für zwei gleiche oder verschiedene Niedrigalkyl- oder Hydroxyniedrigalkylgruppen steht, welche höchstens 4 Kohlen-

stoffatome enthalten, wobei diese beiden Gruppen  
gegebenenfalls mit dem Stickstoffatom, an das  
sie gebunden sind, einen Morpholin- oder  
Piperidinheterocyclus bilden, und wobei der  
eine oder beide der  $\gamma$ -Substituenten außerdem  
Wasserstoff bedeuten können;

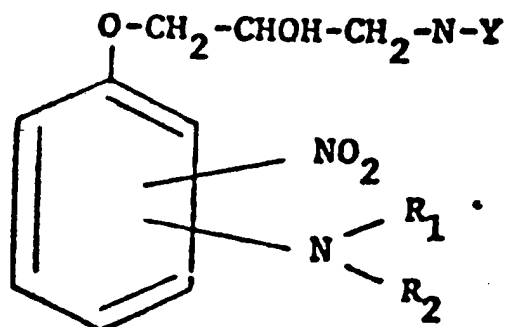
$R_1$  und  $R_2$  die gleich oder verschieden sind, ein  
Wasserstoffatom oder einen Niedrigalkyl- oder  
Niedrighydroxyalkylrest mit höchstens 4 Kohlen-  
stoffatomen darstellen, wobei der Fall, daß  
 $R_1=R_2=H$ , ausgeschlossen ist,

dadurch gekennzeichnet, daß man die Verbindungen der  
Formel (VII)



(VII)

mit Epichlorhydrin umgesetzt und die erhaltenen Ver-  
bindungen mit einem Amin der Formel  $HNY$ , worin  
 $Y$  die weiter oben angegebene Bedeutung besitzt,  
umsetzt, um die Verbindung der Formel (VIII)



(VIII)



1

5. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung d r  
5 Formel (I) und eines entsprechenden Säureadditions-  
salzes, worin

-Z für eine  $\text{NH}_2$  Gruppe steht;

10 -A die Bedeutung NY hat,

worin Y für zwei gleiche oder verschiedene Niedrig-  
alkyl- oder Hydroxyniedrigalkylgruppen mit  
höchstens 4 Kohlenstoffatomen steht, wobei diese  
15 Gruppen gegebenenfalls mit dem Stickstoffatom,  
an das sie gebunden sind, einen Morpholin- oder  
Piperidin-Heterocyclus bilden, wobei der eine  
oder beide Substituenten, aus denen Y besteht,  
auch Wasserstoff bedeuten kann,

20

-R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub>, die gleich oder verschieden sind, ein  
Wasserstoffatom oder einen Niedrigalkyl- oder  
Hydroxyniedrigalkylrest mit höchstens 4 Kohlen-  
stoffatomen bedeuten,

25

wobei der Fall, daß  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}$ , ausgeschlossen ist,

dadurch gekennzeichnet, daß man in den gemäß An-  
spruch 4 erhaltenen Verbindungen die Nitrogruppe  
reduziert.

30

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 oder 5, dadurch  
gekennzeichnet, daß die Reduktion der Nitrogruppe  
entweder durch Zinkpulver in alkoholischen Medium  
35 in Anwesenheit von Ammoniumchlorid, oder durch  
katalytische Hydrierung erfolgt.

1  
7. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der  
Formel (I) und eines entsprechenden Säureadditions-  
5 salzes, worin

- Z für eine  $\text{NH}_2$ -Gruppe steht,

- A die Bedeutung NY hat,

10 wobei Y für 2 gleiche oder verschiedene  
Niedrigalkyl- oder Hydroxyniedrigalkyl-  
gruppen steht, welche höchstens 4  
Kohlenstoffatome aufweisen, wobei diese  
15 Gruppen gegebenenfalls mit dem Stickstoffatom  
an das sie gebunden sind einen Morpholin- oder  
Piperidin-Heterocyclus bilden;

20 -  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  gleich oder verschieden sind und ein  
Wasserstoffatom oder einen Niedrigalkyl-  
oder Hydroxyniedrigalkylrest mit höchstens  
4 Kohlenstoffatomen bilden, wobei der Fall,  
daß  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}$ , ausgeschlossen ist,

25 dadurch gekennzeichnet, daß man das Verfahren  
nach Anspruch 3 durchführt, und bei dem erhaltenen  
Produkt der Formel (IV) eine der am Kern stehenden Aminogruppen  
substituiert, beispielsweise durch Substitution des  
entsprechenden Arylsulfonamids und dieses substituier-  
30 te Arylsulfonamid hydrolysiert.

8. Verfahren zur Herstellung einer quaternären Verbindung der Formel (I), worin

- Z für  $\text{NO}_2$  oder  $\text{NH}_2$  steht;

- A die Bedeutung  $\oplus \text{N} \begin{array}{l} \nearrow \text{Y} \\ \searrow \text{Y}' \end{array} \text{X}^\ominus$  hat,

worin Y für 2 gleiche oder verschiedene Niedrigalkyl- oder Niedrighydroxyalkylgruppen, mit höchstens 4 Kohlenstoffatomen steht, welche gegebenenfalls zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Morpholin- oder Piperidin-Heterocyclus bilden, Y' eine Niedrigalkylgruppe mit höchstens 4 Kohlenstoffatomen darstellt und X ein Anion bedeutet;

$-\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  welche gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen Niedrigalkyl oder Niedrighydroxyalkylrest mit weniger als 4 Kohlenstoffatomen aufweisen,

dadurch gekennzeichnet, daß man das (oder die) nuklearen Amin(e) der entsprechenden tertiären Verbindungen acetyliert; anschließend ein Quaternisierungsmittel einwirken läßt und schließlich mittels einer Säure entacetyliert.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als Quaternisierungsmittel Methyljodid verwendet.

10. Färbemittel für Keratinfasern und insbesondere für Haar,

dadurch gekennzeichnet, daß es in einem geeigneten Träger mindestens eine Verbindung der Formel (I) oder ein entsprechendes Säuresalz davon, umfaßt, worin:

- Z für eine Nitrogruppe steht;

- A die Bedeutungen NY oder  $\text{N}^{\oplus} \begin{array}{l} \text{Y}' \\ \text{Y} \end{array} \text{X}^{\ominus}$  umfaßt,

wobei Y zwei gleiche oder verschiedene Niedrigalkyl- oder Niedrighydroxyalkylgruppen mit höchstens 4 Kohlenstoffatomen umfaßt, wobei diese beiden Gruppen gegebenenfalls mit dem Stickstoffatom, das sie trägt einen Morpholin- oder Piperidinheterocyclus bilden, wobei einer oder beide Y-Substituenten außerdem für Wasserstoff stehen können, wenn A allein für NY steht,

und wobei Y' einen Niedrigalkylrest mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen bedeutet und X für ein Anion steht;

-R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub>, die gleich oder verschieden sein können, ein Wasserstoffatom oder einen Niedrigalkyl- oder Niedrighydroxyalkylrest mit höchstens 4 Kohlenstoffatomen darstellen.

1

11. Färbemittel für Keratinfasern und insbesondere für  
 5 Haare, dadurch gekennzeichnet, daß es in einem  
 geeigneten Träger mindestens eine Verbindung  
 der allgemeinen Formel (I) oder ein entsprechendes  
 Säureadditionssalz enthält, worin:

10 -Z für eine  $\text{NH}_2$ -Gruppe in para- oder ortho-Stellung  
 bezogen auf  $\text{NR}_1\text{R}_2$  steht, und

A,  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  die in Anspruch 10 angegebenen  
 Bedeutungen besitzen.

15

12. Mittel nach einem der Ansprüche 10 oder 11,  
 dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der  
 Formel I in dem Mittel in einer Konzentration  
 20 von 0,001 bis 4 Gew.-%, bezogen auf das Gesamt-  
 gewicht des Mittels, enthalten sind.

13. Färbemittel für Keratinfasern und insbesondere  
 25 für Haare, welches in einem geeigneten Träger  
 mindestens eine Oxydationsbase enthält,

dadurch gekennzeichnet, daß es außerdem mindestens  
 eine Verbindung der Formel (I) oder ein ent-  
 30 sprechendes Säuresalz davon enthält, wobei

-Z für eine  $\text{NH}_2$ -Gruppe in meta-Stellung zu  
 $\text{NR}_1\text{R}_2$  steht,

35

- A die Bedeutungen NY oder  $\text{N}^+ \begin{array}{l} \diagup \text{Y} \\ \diagdown \text{Y}' \end{array} \text{X}^-$  hat,

1  
worin Y für zwei gleiche oder verschiedene Niedrig-  
alkyl oder Niedrighydroxyalkylgruppen  
5 mit höchstens 4 Kohlenstoffatomen steht, wobei diese  
beiden Gruppen gegebenenfalls mit dem Stickstoff-  
atom, an das sie gebunden sind, einen Morpholin-  
oder Piperidinheterocyclus bilden, wobei einer oder  
beide Y-Substituenten darüber hinaus  
10 für Wasserstoff stehen können, wenn A allein  
NY bedeutet, Y' eine Niedrigalkyl-Substituentengruppe  
mit höchstens 4 Kohlenstoffatomen und Y ein Anion  
bedeuten;

15 -  $R_1$  und  $R_2$ , die gleich oder verschieden sein  
können, für ein Wasserstoffatom oder einen  
Niedrigalkyl- oder Niedrighydroxyalkylrest  
mit höchstens 4 Kohlenstoffatomen stehen,

20 wobei, wenn A für NY steht, und  
wenn Z in 4 Stellung am Benzolring und  
 $NR_1R_2$  in 2-Stellung sind,  $R_1$  und  $R_2$  beide  
ein Wasserstoffatom bedeuten, einer der  
beiden Y-Substituenten  
25 keine Äthylgruppe darstellt, wenn der andere  
Substituent ein Wasserstoffatom darstellt,  
und die beiden Substituenten, welche Y darstellen,  
nicht mit dem Stickstoffatom, das sie trägt,  
einen Morpholin- oder Piperidin-Heterocyclus  
30 bilden.

14. Mittel nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß  
die Verbindungen der Formel I in dem Mittel in  
35 einer Konzentration zwischen etwa 0,001 und 2,5 Gew.%,  
bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels,  
enthalten sind.

1

- 5 15. Mittel nach einem der Ansprüche 10 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens eine Oxydationsbase, ausgewählt unter den p-Phenylendiaminen, p-Aminophenolen oder den heterocyclischen Basen, enthält.

10

- 15 16. Mittel nach einem der Ansprüche 10 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens einen Kuppler, ausgewählt unter Resorcin, Brenzkatechin, 2-Methylresorcin, 2-Äthyl-resorcin, m-Aminophenol, 2-Methyl-5-amino-phenol, 2-Methyl-N-( $\beta$ -hydroxyäthyl)-5-amino-phenol, 6-Hydroxy-benzomorpholin, 2,6-Dimethyl-3-acetylamino-phenol, 2-Methyl-5-carbäthoxyamino-phenol, 2-Methoxy-5-carbäthoxyamino-phenol, 2-Methyl-5-ureido-phenol, 2,4-Diaminophenoxy-äthanol, 2,4-Diamino-anisol, 2,6-Dimethyl-m-phenylendiamin, (2-Amino-4-N-methylamino)-phenoxy-äthanol, (2,4-Diamino)-phenyl- $\beta$ -methoxyäthyläther, (2,4-Diamino)-phenyl- $\beta$ -mesylaminoäthyläther, 2-N-Carbamyl-methylamino-4-amino-anisol, 25 3-Amino-4-methoxy-phenol,  $\alpha$ -Naphthol, 2,6-Diaminopyridin, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin, 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, (2-Amino-4-N- $\beta$ -hydroxyäthylamino)-phenyl- $\beta$ -hydroxypropyläther enthält.

30

- 35 17. Mittel nach einem der Ansprüche 10 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß es o-Phenylendiamine und o-Aminophenole, gegebenenfalls am Ring oder an den Aminfunktionen substituiert, oder auch o-Diphenol enthält.

1

18. Mittel nach einem der Ansprüche 10 bis 17,  
dadurch gekennzeichnet, daß es Farbstoffvorläufer  
der Benzolreihe enthält, welche am Kern mindestens  
3 Substituenten, ausgewählt unter Hydroxy-,  
Methoxy- oder Aminogruppen aufweisen.

10

19. Mittel nach einem der Ansprüche 10 bis 18, dadurch  
gekennzeichnet, daß es Chinonfarbstoffe enthält.

20. Mittel nach einem der Ansprüche 10 bis 19,  
dadurch gekennzeichnet, daß es Indoaniline, Indo-  
phenole, Indamine oder deren Leucoderivate,  
enthält.

20

21. Mittel nach einem der Ansprüche 10 bis 20,  
dadurch gekennzeichnet, daß es Azofarbstoffe,  
Anthrachinonfarbstoffe oder Nitrofarbstoffe der  
Benzolreihe enthält.

25

22. Mittel nach einem der Ansprüche 10 bis 21,  
dadurch gekennzeichnet, daß sein pH zwischen  
5 und 11,5 liegt.

30

23. Mittel nach einem der Ansprüche 10 bis 22,  
dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens ein  
Hilfsmittel, ausgewählt unter Penetrationsmitteln,  
grenzflächenaktiven Mitteln, Verdickungsmitteln,  
Antioxydantien, Alkalisierungsmitteln oder Ansäu-  
erungsmitteln enthält.

35



1

5 mitteln, Parfums, Sequestriermitteln, filmbildenden  
Produkten, Pflegemitteln, Lösungsmitteln und  
Antioxydantien enthält.

10 24. Mittel nach einem der Ansprüche 11 bis 23,  
dadurch gekennzeichnet, daß es zum Zeitpunkt der  
Anwendung ein Oxydationsmittel enthält.

15 25. Mittel nach einem der Ansprüche 10 bis 24,  
dadurch gekennzeichnet, daß es in Form einer  
Flüssigkeit, als Creme, Gel oder Aerosol vorliegt.

20 26. Verfahren zum Färben von Haaren,  
dadurch gekennzeichnet, daß man ein  
Mittel gemäß einem der Ansprüche 10, 24 oder 25  
auf das Haar 10 bis 45 Minuten ein-  
wirken läßt, spült, gegebenenfalls wäscht und  
erneut spült und trocknet.

25

30 27. Verfahren nach Anspruch 26, bei dem das verwendete  
Färbemittel mindestens eine Oxydationsbase  
enthält,  
dadurch gekennzeichnet, daß man zum Zeitpunkt der  
Anwendung dem verwendeten Färbemittel eine aus-  
reichende Menge Oxydationsmittel zusetzt.

35

3302534

PROF. DR. DR. J. REITSTÖTTER DR. WERNER KINZEBACH  
DR. ING. WOLFRAM BÜNTE (1938-1976)

- 12

STÖTTER, KINZEBACH & PARTNER  
PFACH 780, D-8000 MÜNCHEN 43

PATENTANWÄLTE  
ZUGELASSENE VERTRETER BEIM  
EUROPÄISCHEN PATENTAMT  
EUROPEAN PATENT ATTORNEYS

TELEFON: (089) 2 71 65 83  
TELEX 05215208 ISAR D  
BAUERSTRASSE 22, D-8000 MÜNCHEN 40

VNR: 104 523

München, 26. Januar 1983.

UNSERE AKTE:  
OUR REF: M/24 003

(REF:)

L'OREAL  
14, rue Royale  
F-75008 P a r i s

---

Aminoverbindungen, Verfahren zu deren Herstellung,  
Färbemittel, die sie enthalten und Verfahren  
zum Färben von Haaren

---

- 7 -

1

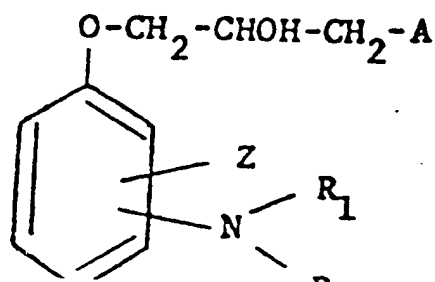
- 16 -

5 .

- 10 Die vorliegende Erfindung betrifft neue 1-(Phenoxy-  
substituierte)-3-amino-2-propanol-verbindungen,  
deren extra-nukleare Aminogruppe gegebenenfalls  
substituiert sein kann, und ein Verfahren zu  
ihrer Herstellung. Die Erfindung betrifft auch  
15 Färbemittel für Haare, welche diese neuen Verbindungen  
enthalten und ein Verfahren zum Färben, welches diese  
Mittel anwendet.

- Die Erfindung schlägt eine neue Klasse von Ver-  
20 bindungen vor, welche in Haarfärbemitteln verwendet  
werden können, und die starke lichtechte Färbungen  
mit guter Resistenz gegen Witterungseinflüsse  
und Waschen liefern. Die Erfindung hat außerdem  
zum Ziel, eine neue Klasse von Verbindungen vorzu-  
25 schlagen, welche sehr unschädlich sind und auch  
bezüglich Mutagenität zufriedenstellend sind.

- 30 Die vorliegende Erfindung betrifft Amino-Verbindungen  
der allgemeinen Formel (I) und entsprechende Säure-  
salze:



(I)

35

- 7 -

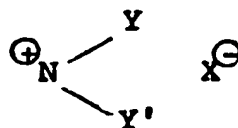
- 13 -

worin:

5

- Z für  $\text{NO}_2$  oder  $\text{NH}_2$  steht;

- A die Bedeutung NY oder die Gruppe hat, wobei



10

Y zwei gleiche oder verschiedene Niedrigalkyl- oder Hydroxyniedrigalkyl-gruppen bedeutet, welche höchstens 4 Kohlenstoffatome aufweisen, wobei diese beiden Gruppen gegebenenfalls mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Morpholin- oder Piperidin-heterocyclus bilden, einer oder beide Y-Substituenten außerdem Wasserstoff bedeuten kann, wenn A allein für NY steht, Y' eine Niedrigalkylgruppe mit höchstens 4 Kohlenstoffatomen und X für ein Anion stehen;

20

25

-  $R_1$  und  $R_2$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen Niedrigalkyl- oder Hydroxyniedrigalkylrest mit höchstens 4 Kohlenstoffatomen bedeuten,

30

unter dem Vorbehalt, daß wenn A für NY steht,

1) wenn Z in 4-Stellung am Benzolring und  $\text{NR}_1\text{R}_2$  in 2-Stellung sind,  $R_1$  und  $R_2$  beide ein Wasserstoffatom bedeuten, einer der beiden Y-Substituenten keine Äthylgruppe bedeutet wenn der ander Substituent ein Wasserstoffatom bedeutet, und die beiden Y-Substituenten

35

mit dem Stickstoffatom, an das sie

1

5

10

15

gebunden sind, einen Morpholin- oder Piperidin-Heterocyclus bilden, und  
2) wenn einer der beiden Y-Substituenten für ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe steht und der andere eine Alkylgruppe bedeuten kann, Z nicht in 3-Stellung und  $\text{NR}_1\text{R}_2$  nicht in 2-Stellung stehen,  $\text{R}_1$  ein Wasserstoffatom und  $\text{R}_2$  ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe bedeuten.

X kann vorzugsweise ein Halogenatom, insbesondere Chlor sein.

20

Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I und von entsprechenden Säureadditionssalzen, worin:

- Z für  $\text{NO}_2$  oder  $\text{NH}_2$  steht,

- A die Bedeutung NY hat,

25

30

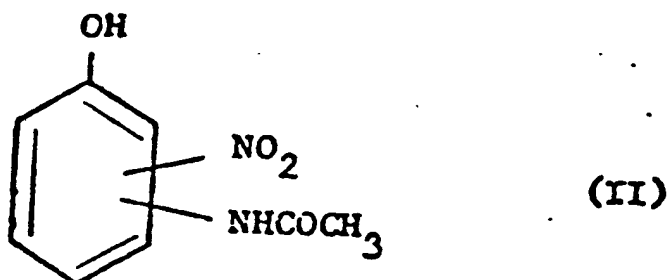
wobei Y für zwei gleiche oder verschiedene Niedrigalkyl- oder Hydroxyniedrigalkylgruppen mit höchstens 4 Kohlenstoffatomen steht, wobei diese beiden Gruppen gegebenenfalls mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Morpholin- oder Piperidin-Heterocyclus bilden, wobei einer der Y-Substituenten außerdem Wasserstoff sein kann;

35

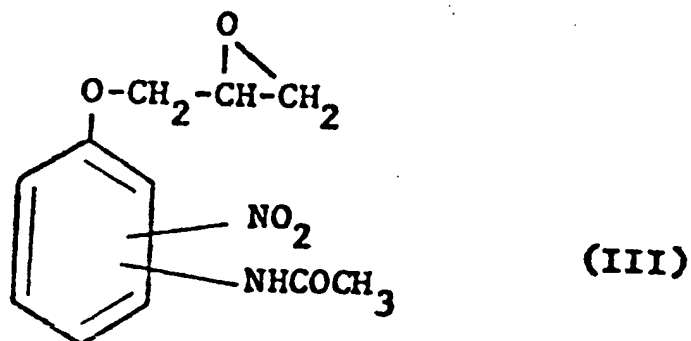
- 4 - 21 -

1 -  $R_1$  und  $R_2$  für Wasserstoffatome stehen, vorausgesetzt  
 daß Z in 4-Stellung am Benzolring und  
 $NR_1R_2$  in 2-Stellung stehen, einer der  
 Y-Substituenten nicht für eine  
 5 Äthylgruppe steht während der andere Substituent  
 für ein Wasserstoffatom steht, und die beiden  
 Substituenten, die Y bilden mit dem Stickstoff-  
 atom, das sie trägt, keinen Morpholin- oder  
 Piperidinring bilden, gekennzeichnet durch folgende  
 0 Stufen:

a) man läßt auf die bekannte Verbindung der Formel  
 II:



Epichlorhydrin einwirken, und erhält die Ver-  
 bindung der Formel III:

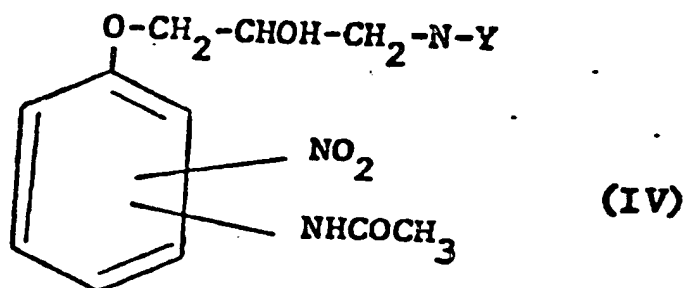


1

5

- b) man läßt auf die Verbindung der Formel III ein Amin der Formel HNY einwirken, worin Y die oben angegebenen Bedeutungen besitzt, und erhält die Verbindungen der Formel IV:

10

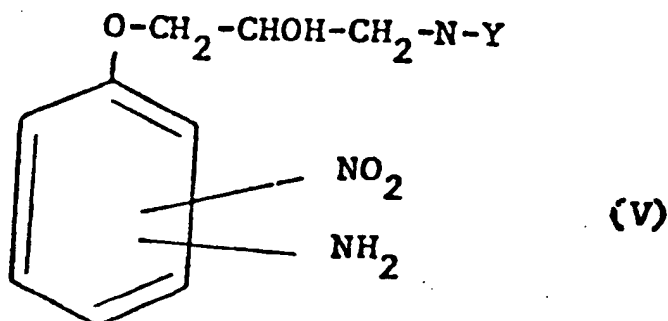


15

20

- c) man läßt auf die Verbindungen der Formel IV eine starke Säure, wie Chlorwasserstoffsäure, einwirken, und erhält die Verbindungen der Formel V:

25



und

30

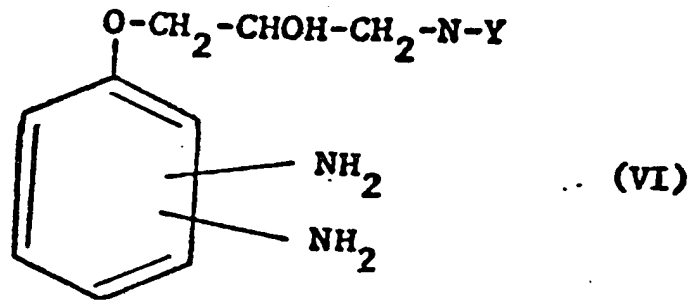
35

- d) um gegebenenfalls zu den Verbindungen der Formel I zu gelangen, worin Z für  $\text{NH}_2$  steht, führt man eine Reduktion durch, beispielsweise mit Zinkpulver in alkoholischem Medium in Gegenwart von Ammoniumchlorid, oder durch katalytische Hydrierung, wobei man Palladium auf Kohlenstoff als Katalysator.

- 6 -

- 23 -

verwenden kann, und erhält die Verbindungen der Formel VI:



Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I und der entsprechenden Säuresalze, worin:

- Z für  $\text{NO}_2$  oder  $\text{NH}_2$  steht,

- A die Bedeutung NY hat,

wobei Y zwei gleiche oder verschiedene Niedrigalkyl- oder Hydroxyniedrigalkylgruppen mit höchstens 4 Kohlenstoffatomen aufweist, wobei diese beiden Gruppen gegebenenfalls zusammen mit dem Stickstoffatom das sie trägt, einen Morpholin- oder Piperidin-Heterocyclus bildet, und einer oder beide Substituenten welche Y bilden außerdem für Wasserstoff stehen können;

-  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  die gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen Alkyl- oder Niedrighydroxyalkylrest bilden, der höchstens 4 Kohlenstoffatome trägt, der Fall daß



- 7 -

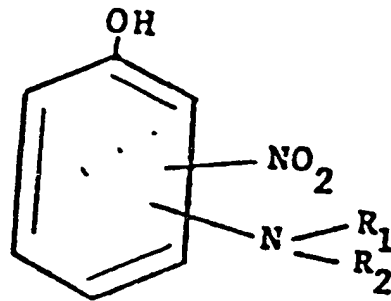
- 14 -

1

5

$R_1 = R_2 = H$  ausgeschlossen,  
wobei man in diesem Verfahren als Ausgangs-  
produkt Verbindungen der allgemeinen Formel VII:

10

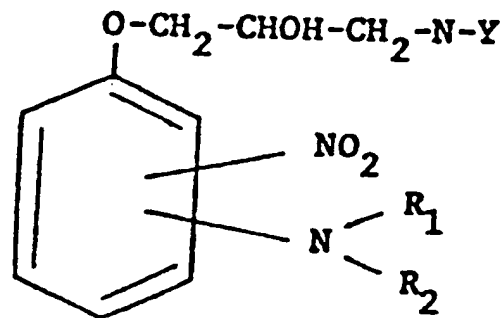


(VII)

15

verwendet, worin  $R_1$  und  $R_2$  die vorstehend  
angegebenen Bedeutungen besitzen, und nach und  
nach die in den Stufen a) und b) wie oben aufge-  
führt, erwähnten Reaktionen durchführt, um  
ein Produkt der Formel VIII zu erhalten:

20



25

(VIII)

30

worin  $Y$ ,  $R_1$  und  $R_2$  die oben angegebenen Be-  
deutungen besitzt, und wenn man eine Verbindung  
der Formel I erhalten will, oder ein entsprechen-  
des Säuresalz, worin  $Z$  für  $NH_2$  steht, und  $A$  die  
Bedeutung  $NY$  hat, man die Verbindungen der  
Formel VIII reduziert, wie oben für Stufe d)  
angegeben.

35

5 Wenn keiner der Y-Substituenten ein Wasserstoffatom ist, kann man ein Herstellungsverfahren anwenden, bei dem man von Verbindungen der Formel II ausgeht, die Stufen a), b), c) und d) durchführt, dann eine  
 10 der am Ring befindlichen Aminogruppen der Verbindungen der Formel VI ersetzt, z.B. in dem man das entsprechende Arylsulfonamid substituiert und dieses substituierte Arylsulfonamid sauer hydrolysiert.

15 Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I), worin:

20 - Z für  $\text{NO}_2$  oder  $\text{NH}_2$  steht,

- A die Bedeutung  $\text{N}^{\oplus} \begin{matrix} \diagup \text{Y} \\ \diagdown \text{Y}' \end{matrix} \text{X}^{\ominus}$  hat,

wobei Y für zwei gleiche oder verschiedene  
 25 Niedrigalkyl- oder Hydroxyniedrigalkylgruppen steht, welche höchstens 4 Kohlenstoffatome aufweisen, wobei diese beiden Gruppenebenenfalls zusammen mit dem Stickstoffatom, and das sie gebunden sind, einen Morphin- oder Piperidin-Heterocyclus bilden,  
 30 Y' für eine Niedrigalkylgruppe mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen steht, und X ein Anion bedeutet;

35 -  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$ , die gleich oder verschieden sind, ein Wasserstoffatom oder einen Niedrigalkyl- oder Niedrighydroxyalkylrest, mit höchstens 4 Kohlenstoffatomen bedeuten,

1

wobei man die am Ring befindlichen Aminfunktionen  
 der entsprechenden tertiären Verbindung durch  
 5 Acetylierung schützt, und dann ein Quaternisierungs-  
 mittel einwirken läßt. Schließlich entacetyliert  
 man durch Einwirkung einer Säure und gegebenenfalls  
 kann man gleichzeitig das Quaternisierungsanion  
 austauschen.

10

Für den Fall daß Z für eine Nitrogruppe steht,  
 sind die Verbindungen der Formel I Direktfarbstoffe,  
 die zum Färben von Keratinfasern, und insbesondere  
 von Haaren, brauchbar sind. Man hat festgestellt,  
 15 daß diese Verbindungen in den üblicherweise zum  
 Haarfärben verwendeten Lösungsmitteln gut löslich  
 sind. Man kann sie dabei in ausreichend hoher Konzen-  
 tration verwenden und der Keratinfaser eine kräftige,  
 gut egalisierende Färbung verleihen. Die erhaltene  
 20 Färbung ist sehr lichtecht und hat gute Witterungs-  
 stabilität. Außerdem sind entsprechende Haarfärbungen  
 völlig unschädlich.

20

Die Erfindung betrifft deshalb ebenfalls  
 ein Mittel zum Färben von Keratinfasern  
 25 und insbesondere von Haaren, das dadurch gekennzeichnet  
 ist, daß es in einem kosmetischen Träger mindestens  
 eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) oder ein  
 Säureadditionssalz davon enthält, worin:

30

- Z für eine Nitrogruppe steht;

- A für NY oder  $\text{N}^{\oplus} \begin{array}{l} \diagup \text{Y} \\ \diagdown \text{Y}' \end{array} \text{X}^{\ominus}$  steht,

35

wobei Y für zwei gleiche oder verschiedene Niedrig-  
 alkyl oder Niedrighydroxyalkylgruppen mit höchstens  
 4 Kohlenstoffatomen steht und diese beiden

27

Gruppen gegebenenfalls mit dem Stickstoffatom,  
das sie trägt, einen Morpholin- oder Piperidin-  
ring bilden, wobei einer oder beide Y-Substi-  
tuenten außerdem für Wasserstoff stehen können,  
wenn A allein NY bedeutet,  
Y' steht für eine Niedrigalkylgruppe mit höchstens  
4 Kohlenstoffatomen und  
X bedeutet ein Anion;

R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> die gleich oder verschieden sein können,  
ein Wasserstoffatom oder einen Niedrigalkyl-  
oder Hydroxyniedrigalkylrest mit höchstens 4  
Kohlenstoffatomen bedeuten.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform enthält das  
erfindungsgemäße Färbemittel 0,001 % bis 4 Gew.-%  
mindestens einer Verbindung der Formel (I).

Wenn Z für eine NH<sub>2</sub>-Gruppe steht, sind die Verbindungen  
der Formel I entweder Oxydationsbasen, nämlich wenn es  
sich um para- oder ortho-Diamine handelt, oder es sind  
Kuppler, die zusammen mit den Oxydationsbasen verwendet  
werden sollen, nämlich wenn es sich um m-Diamine handelt.

Wenn die Verbindung der Formel I eine Oxydationsbase  
ist, betrifft die Erfindung auch ein Färbemittel  
für Keratinfasern, insbesondere für Haare,  
welches in einem geeigneten Träger mindestens  
eine Verbindung der Formel I, oder ein entsprechendes  
Säuresalz enthält, worin:

1

- Z für eine  $\text{NH}_2$ -Gruppe steht,

5

- A die Bedeutung NY oder  $\text{N}^{\oplus} \begin{array}{l} \diagup \text{Y} \\ \diagdown \text{Y}' \end{array} \text{X}^{\ominus}$  hat,

10

wobei Y für zwei gleiche oder verschiedene Niedrigalkyl- oder Hydroxyniedrigalkylgruppen mit höchstens 4 Kohlenstoffatomen steht, wobei diese beiden Gruppen gegebenenfalls mit dem Stickstoffatom, and das sie gebunden sind, einen Morpholin- oder Piperidin-Heterocyclus bilden, wobei der eine oder beide Y-Substituenten außerdem Wasserstoff bedeuten können, wenn

15

A nur für NY steht,

Y' steht für eine Niedrigalkylgruppe mit höchstens 4 Kohlenstoffatomen und

20

X bedeutet ein Anion;  
und

-R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub>, die gleich oder verschieden sein können, bedeuten ein Wasserstoffatom oder einen Niedrigalkyl- oder Niederhydroxyalkylrest mit höchstens 4 Kohlenstoffatomen.

25

Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird die Verbindung der Formel I in einer Menge zwischen 0,001 und 4 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, verwendet.

30

Ist die Verbindung der Formel I ein m-Phenylendiamin, so betrifft die Erfindung auch Färbemittel für Keratinfasern, und insbesondere für Haare, welche in einem geeigneten Träger mindestens eine Oxydationsbase enthalten, und dadurch gekennzeichnet sind,

35

- 12 -

- 25 -

1

5 daß sie darüber hinaus mindestens eine Verbindung  
der Formel I oder ein entsprechendes Säuresalz davon  
enthalten, wobei:

- Z für eine  $\text{NH}_2$ -Gruppe steht,

10 - A die Bedeutungen NY oder  $\text{N}^{\oplus} \begin{array}{l} \text{Y} \\ \text{Y}' \end{array} \text{X}^{\ominus}$  aufweist,

wobei

15 Y für zwei gleiche oder verschiedene Niedrig-  
alkyl oder Niedrighydroxyalkylgruppen mit  
höchstens 4 Kohlenstoffatomen steht, wobei  
diese beiden Gruppen gegebenenfalls mit dem  
Stickstoffatom, das sie trägt, einen Morphin-  
oder Piperidin-Heterocyclus bilden,  
20 oder einer oder beide Y-Substituenten außerdem  
Wasserstoff bedeuten können, wenn A nur für  
NY steht,

Y' eine Niedrigalkylgruppe mit bis zu 4 Kohlen-  
stoffatomen bedeutet und

25 X für ein Anion steht;

-  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$ , die gleich oder verschieden sein können,  
und ein Wasserstoffatom oder einen Hydroxy-  
niedrigalkylrest mit höchstens 4 Kohlenstoff-  
atomen bedeuten,

30 Wobei, wenn A für NY steht, und  
wenn Z in 4 Stellung am Benzolring und  
wenn  $\text{NR}_1\text{R}_2$  in 2-Stellung davon ist,

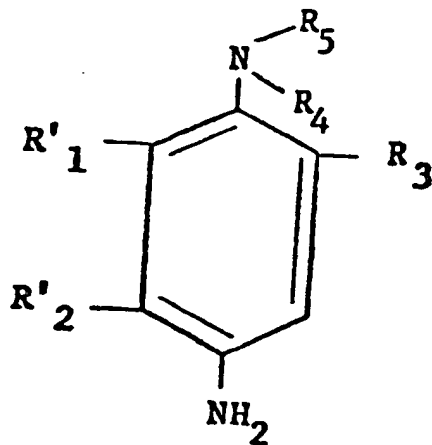
35  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  beide für ein Wasserstoffatom stehen,  
wobei einer der Y-Substituenten keine Äthyl-  
gruppe darstellt, wenn der andere Substituent  
Wasserstoff darstellt, und beide Y-Substituenten  
mit dem Stickstoffatom, an das sie

gebunden sind, einen Morpholin- oder Piperidin-  
heterocyclus bilden.

Die Verbindung der Formel I wird vorzugsweise  
in einer Menge zwischen 0,001 % und 2,5 %, bezogen  
auf das Gesamtgewicht des Mittels, eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Färbemittel können außer den  
Verbindungen der Formel I noch Oxydationsbasen  
enthalten, wie:

A) Paraphenylendiamine der allgemeinen Formel IX



(IX)

oder deren entsprechende Säureadditionssalze,  
worin  $\text{R}'_1$ ,  $\text{R}'_2$  und  $\text{R}_3$  gleich oder verschieden sind  
und für ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest mit  
1 bis 4 Kohlenstoffatomen, einen Alkoxyrest mit  
1 oder 2 Kohlenstoffatomen oder einen Halogen-  
rest stehen;

worin  $\text{R}_4$  und  $\text{R}_5$ , die gleich oder verschieden  
sind, ein Wasserstoffatom, einen Alkyl-, Hydroxy-  
alkyl-, Alkoxyalkylrest, worin die Alkoxygruppe  
1 oder 2 Kohlenstoffatome bedeutet,

- 14 -

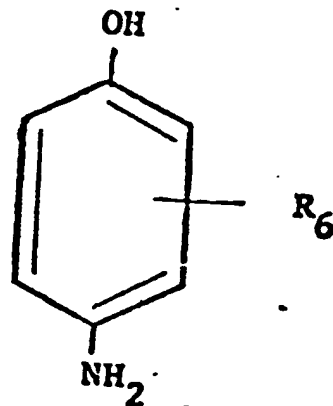
- 31 -

Carbamylalkyl-, Alkylsulfonamidoalkyl-, Acetyl-  
aminoalkyl-, Ureidoalkyl-, Carbäthoxyaminoalkyl-,  
Aminoalkyl-, Monoalkylaminoalkyl-,  
Dialkylaminoalkyl-, Piperidinoalkyl-, Morpholino-  
alkyl-Rest bedeuten,

wobei die Alkylgruppen von  $R_4$  und  $R_5$  1 bis 4  
Kohlenstoffatome aufweisen,

oder  $R_4$  und  $R_5$  bilden zusammen mit dem Stickstoff-  
atom, an das sie gebunden sind, eine Piperidino-  
oder Morpholino-Gruppe, unter der Bedingung  
daß  $R'_1$  und  $R_3$  für ein Wasserstoffatom stehen  
wenn  $R_4$  und  $R_5$  nicht Wasserstoff bedeuten;  
oder

B) die p-Aminophenole der allgemeinen Formel X



(X)

oder deren Säuresalze, wobei in dieser Formel  
 $R_6$  für ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest  
mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder ein Halogen-  
atom, wie beispielsweise Chlor oder Brom, steht.

C) Heterocyclische Basen, wie 2,5-Diaminopyridin,  
3-Methyl-7-amino-benzomorpholin, 5-Aminoindol.



1

5 Die erfindungsgemäßen Farbstoffe können außer den Verbindungen der Formel I noch folgende Produkte enthalten:

1) Wenn das Mittel mindestens eine Oxydationsbase enthält, so umfaßt das Mittel mindestens einen  
10 Kuppler, ausgewählt unter Resorcin, Brenzkatechin, 2-Methyl-resorcin, 2-Äthyl-resorcin, m-Aminophenol, 2-Methyl-5-amino-phenol, 2-Methyl-5-N-( $\beta$ -hydroxy-äthyl)-amino-phenol, 6-Hydroxy-benzomorpholin, 2,6-Dimethyl-3-acetyl-amino-phenol, 2-Methyl-5-carbäthoxyamino-phenol, 2-Methoxy-5-carbäthoxy-  
15 amino-phenol, 2-Methyl-5-ureido-phenol, 2,4-Diamino-phenoxyäthanol, 2,4-Diamino-anisol, 2,6-Dimethyl-m-phenylendiamin, (2-Amino-4-N-methylamino)-phenoxyäthanol, (2,4-Diamino)-phenyl-  
20  $\beta$ -Methoxyäthyläther, (2,4-Diamino)-phenyl- $\beta$ -Mesylaminoäthyläther, 2-N-Carbamylmethylamino-4-amino-anisol, 3-Amino-4-methoxy-phenol,  $\alpha$ -Naphthol, 2,6-Diamino-pyridin, 3,5-Diamino-2,6-Dimethoxy-pyridin, 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, (2-Amino-  
25 4-N- $\beta$ -hydroxyäthylamino)phenyl- $\beta$ -hydroxypropyl-äther;

2) Orthophenylendiamine und Orthoaminophenole welche  
30 gegebenenfalls Substituenten am Ring oder an den Aminfunktionen tragen, oder auch o-Diphenol; diese Produkte können durch komplexe Oxydationsmechanismen zu neuen farbigen Verbindungen führen, sei dies durch Cyclisation mit sich selbst oder durch  
35 Einwirken auf p-Phenylendiamine;

1

8) Farbstoffvorläufer der Benzolreihe, welche am Kern mindestens drei Substituenten aufweisen, ausgewählt unter Hydroxy-, Methoxy- oder Aminogruppen, wie 2,6-Diamino-hydrochlorid-dihydrochlorid, 2,6-Diamino-4-N,N-bis-(äthyl)-amino-phenol-trihydrochlorid, 2,4-Diamino-phenol-dihydrochlorid, 1,2,4-Trihydroxybenzol, 2,3,5-Trihydroxy-toluol oder 4-Methoxy-2-amino-N-(β-hydroxyäthyl)-anilin;

5

10

4) Chinonfarbstoffe, wie 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon, 5-Hydroxy-1,4-naphthochinon, 2-(4'-Dihydroxyäthyl-amino)-anilino - 5-N'-β-hydroxyäthylamino-1,4-benzochinon;

15

5) Indoaniline, Indophenole oder Indamine oder deren Leukoderivate, wie 4,4'-Dihydroxy-2-amino-5-methyl-diphenylamin, 4,4'-Dihydroxy-2-N-(β-hydroxy-äthyl)-amino-5-methyl-2'-chlor-diphenylamin, 2,4-Diamino-4-hydroxy-5-methyl-diphenylamin, 2,4-Dihydroxy-4'-N-(β-methoxyäthyl)-amino-diphenylamin, 2,4-Dihydroxy-5-methyl-4'-N-(β-methoxyäthyl)-amino-diphenylamin;

20

25

6) Direktfarbstoffe aus der Reihe der Azofarbstoffe, der Anthrachoninfarbstoffe und der Nitrofarbstoffe der Benzolreihe, wie 2-Amino-3-nitro-phenol, 1-Amino-2-nitro-4-N-β-hydroxyäthylamino-5-methyl-benzol, 1-N,N-bis-(β-Hydroxyäthyl)amino-3-nitro-4-N'-methyl-amino-benzol, 1-N,N-(methyl-β-hydroxyäthyl)-amino-3-nitro-4-N'-(β-hydroxyäthyl)-amino-benzol, 1-N,N-(Methyl-β-hydroxyäthyl)-amino-3-nitro-4-N'-methylamino-benzol, 3-Nitro-4-N-(β-hydroxy-äthyl)amino-phenol, (3-Nitro-4-amino)-phenoxyäthanol, 3-Nitro-4-N-(β-hydroxyäthyl)-aminoanisol,

30

35

1

5

(3-Nitro-4-N-methylamino) phenoxyäthanol,  
3-N-Methylamino-4-nitro-phenoxyäthanol,  
(3-Nitro-4-N-ß-amino-äthylamino) phenoxyäthanol,  
2-N-(ß-Hydroxyäthyl) amino-5-nitro-anisol,  
1,4,5,8-Tetramino-anthrachinon;

10

7) diverse Adjuvantien, wie Wasser, Penetrationsmittel, grenzflächenaktive Mittel, Verdickungsmittel, Antioxydantien, alkalisch oder sauer machende Mittel, Parfums, Sequestriermittel, filmbildende Mittel und Pflegemittel.

15

20

Der pH der erfindungsgemäßen Färbemittel liegt zwischen 5 und 11,5. Zu den alkalisch machenden Mitteln, die verwendet werden können, gehören Ammoniak, Alkylamine, wie Äthylamin oder Triäthylamin, Alkanolamine, wie Mono-, Di- oder Triäthanolamin, Alkyl-alkanolamine, wie Methyl-diäthanoamin, Natrium- oder Kaliumhydroxyde, Natrium-, Kalium- oder Ammoniumcarbonat. Zu den sauer machenden Mitteln, die verwendet werden können, gehören Milchsäure, Essigsäure, Weinsäure und Phosphorsäure.

25

30

Man kann den erfindungsgemäßen Mitteln auch wasserlösliche grenzflächenaktive Mittel, anionische, kationische, nicht-ionische, amphothere oder deren Mischungen zusetzen.

35

Zu den besonders gern verwendeten grenzflächenaktiven Mitteln gehören Alkylbenzolsulfonate, Alkyl-naphthalin-sulfonate, Sulfate, Äthersulfate, und Sulfonate von Fettalkoholen, quaternäre Ammoniumsalze, wie Trimethylcetyl-Ammoniumbromid,

1

Cetyl-pyridiniumbromid, Fettsäurediäthanolamide oder auch polyoxyäthylenierte oder polyglycerinierte Säuren, Alkohole oder Alkylphenole. Vorzugsweise sind die grenzflächenaktiven Mittel in den erfindungsgemäßen Mitteln in einer Menge von etwa 0,5 bis 55 Gew.-%, vorzugsweise von 4 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, enthalten.

10

Man kann dem erfindungsgemäßen Mittel auch organische Lösungsmittel zugeben, wie beispielsweise Äthanol, Isopropanol, Glycerin, Glycole und deren Äther, wie 2-Butoxy-äthanol, Äthylenglycol, Propylenglycol, Diäthylenglycol-monoäthyläther und -monomethyläther, und analoge Lösungsmittel. Die Lösungsmittel können in dem Mittel in einem Prozentsatz von 1 bis 40 Gew.-%, und vorzugsweise, von 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, enthalten sein.

15

20

Die Verdickungsmittel, welche erfindungsgemäß zugesetzt werden können, sind vorteilhaft ausgewählt unter Natriumalginat, Gummi-arabicum, Cellulosederivaten, wie Methylcellulose, Hydroxyäthylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose, Carboxymethylcellulosenatriumsalz und Acrylsäurepolymerisaten; man kann auch anorganische Verdickungsmittel, wie Bentonit, verwenden.

25

30

Vorzugsweise sind die Verdickungsmittel in einer Menge von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, und besonders vorteilhaft in einer Menge von 0,5 bis 3 Gew.-%, enthalten.

35

Die Antioxydantien, die man dem Mittel zugeben kann,  
5 sind vorteilhafterweise ausgewählt unter Natrium-  
sulfid, Thioglycolsäure, Mercaptobernsteinsäure,  
Natriumbisulfid, Ascorbinsäure und Hydrochinon.  
Diese Antioxydantien können in dem Mittel in  
einer Menge von 0,05 bis 1,5 Gew.-%, bezogen  
10 auf das Gesamtgewicht des Mittels, vorliegen.

Wenn das erfindungsgemäße Färbemittel eine Oxydations-  
base enthält, so sind zum Zeitpunkt der Anwendung  
Oxydationsmittel, wie Wasserstoffperoxyd, Harnstoff-  
15 peroxyd und Persalze, wie Ammoniumpersulfat, enthalten.

Das erfindungsgemäße Färbemittel kann als Flüssigkeit,  
Creme, Gel, Aerosol oder in jeder anderen Form  
vorliegen, um Keratinfasern zu färben.  
20

Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein neues  
Verfahren zum Färben von Haar, bei dem man das  
oben definierte Mittel 10 bis 45 Minuten auf das Haar  
einwirken läßt, spült, gegebenenfalls wäscht und  
25 erneut spült, und das Haar anschließend trocknet.

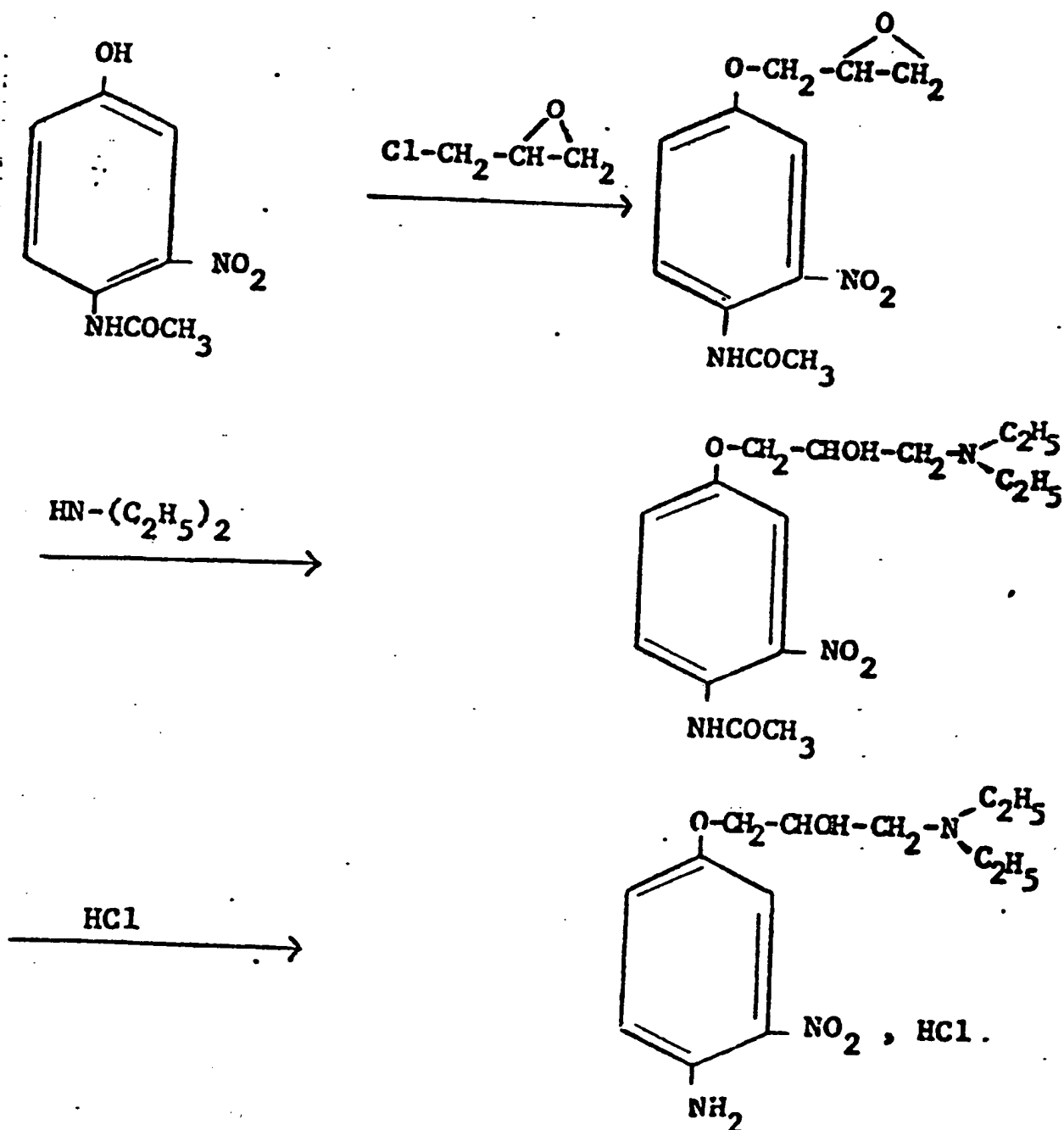
Falls das verwendete Färbemittel mindestens eine  
Oxydationsbase enthält, wird das Mittel kurz vor  
der Anwendung mit einer ausreichenden Menge  
30 Oxydantien vermischt.

Um die Erfindung näher zu veranschaulichen, werden  
35 nachstehend rein beispielhaft einige Ausführungs-  
formen aufgeführt.

1

Beispiel 1

- 5 Herstellung des 1-[(3'-Nitro-4'-amino)phenoxy]-3-N,N-diäthylamino-2-propanol



1

Erste Stufe:5 Herstellung des 1-[(3'-Nitro-4'-acetylamino)phenoxy]-2,3-epoxy-propan

10 Zu einer Lösung von 73,7 g (0,376 Mol) 3-Nitro-4-acetylamino-phenol in 375 ml einer 1,1 N Natronlösung gibt man bei Umgebungstemperatur 150 ml Epichlorhydrin. Man läßt die Reaktionsmischung bei Umgebungstemperatur unter kräftigem Rühren 48 Stunden stehen, dann saugt man das erwartete, ausgefallene Produkt ab. Nach dem Trocknen im Vakuum und

15 Umkristallisation aus Benzol schmilzt dieses Produkt bei 123 °C.

20

Analyse	Berechnet für: $C_{11} H_{12} N_2 O_5$	gefunden:
C%	52,38	52,32
H%	4,80	4,77
N%	11,11	11,06
O%	31,72	31,57

25

30

Zweite Stufe

Herstellung des 1-[(3'-Nitro-4'-acetylamino)phenoxy]-3-N,N-diäthylamino-2-propanol

35

Man erhitzt während 3 Stunden 50,4 g (0,2 Mol) 1-[(3'-Nitro-4'-acetylamino)phenoxy]-2,3-epoxy-propan in 146 g Diäthylamin und 50 ml absolutem Alkohol am Rückfluß.

28.01.83

- 22 -

- 39.

Man zieht den Alkohol und das Diäthylamin im Vakuum ab. Das zurückbleibende Öl kristallisiert langsam. Nach Umkristallisation aus Cyclohexan erhält man 58 g des gewünschten Produkts, welches bei 77 °C schmilzt.

Es hat folgende Analysenergebnisse:

Analyse	berechnet für: $C_{15} H_{23} N_3 O_5$	gefunden
C%	55,37	55,40
H%	7,13	7,18
N%	12,92	12,86
O%	24,59	24,78

### Dritte Stufe

Herstellung des 1-[(3'-Nitro-4'-amino)phenoxy]-3-N,N-diäthylamino-2-propanol-hydrochlorid.

Man erhitzt 30 Minuten im siedenden Wasserbad 49,7 g (0,152 Mol) 1-[(3'-Nitro-4'-acetylamino)phenoxy]-3-N,N-diäthylamino-2-propanol in 100 ml Chlorwasserstoffsäure ( $d = 1,18$ ). Nachdem man das Reaktionsmedium mit Ammoniak auf pH 6 eingestellt hat, kristallisiert die Monochorhydrat von 1-[(3'-Nitro-4'-amino)phenoxy]-3-N,N-diäthylamino-2-propanol aus. Man saugt es ab, wäscht es mit ein wenig Alkohol bei 80°, kristallisiert aus einer wässrig-äthanolischen Mischung um und trocknet im Vakuum. Es schmilzt bei 178 °C.



1

Das erhaltene Produkt hat folgende Analysenergebnisse:

5

Analyse	berechnet für: $C_{13}H_{21}N_3O_4 \cdot HCl$	gefunden
C%	48,82	48,65
H%	6,93	6,90
N%	13,14	12,90
O%	20,01	20,17
Cl%	11,09	10,96

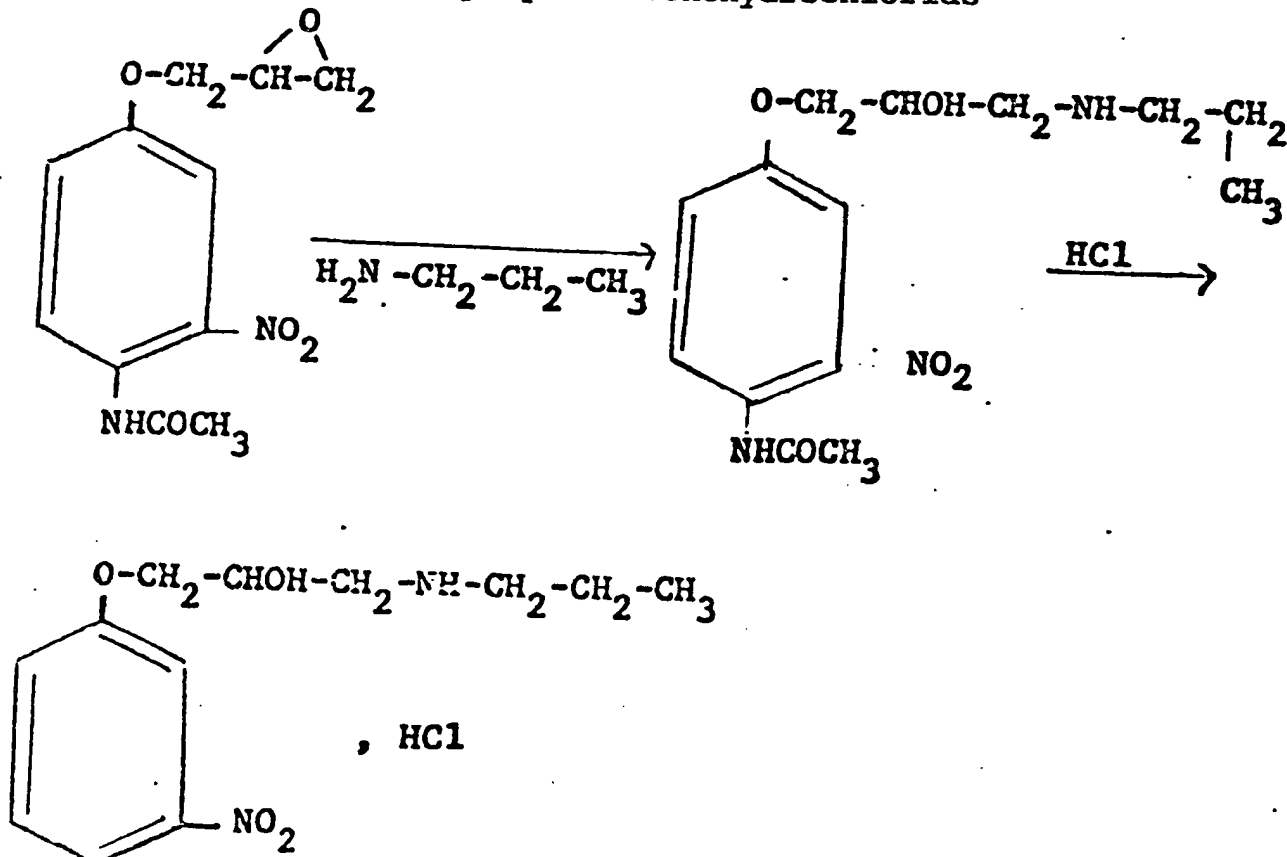
10

15

### Beispiel 2

Herstellung des 1-[(3'-Nitro-4'-amino)phenoxy]-3-N-propylamino-2-propanol-monohydrochlorids

20



Erste Stufe

- 5 Herstellung von 1-[(3'-Nitro-4'-acetylamino)phenoxy]-3-N-propylamino-2-propanol:

10 Man gibt 5,0 g (0,02 Mol) 1-[(3'-Nitro-4'-acetylamino)-phenoxy]-2,3-epoxy-propan, erhalten nach Stufe 1 des Beispiels 1 in 25 ml n-Propylamin und erhitzt die Mischung dann während 3 Stunden auf 45 °C. Anschließend gießt man das Reaktionsmedium in 100 g Eiswasser, saugt ab und wäscht das ausgefallene Produkt mit Wasser. Nach Trocknen im Vakuum und Umkristallisation  
15 aus einer Benzol-Äthylacetat-Mischung schmilzt das Produkt bei 146 °C.

20

Analyse	berechnet für: $C_{14} H_{21} N_3 O_5$	gefunden.
C%	54,01	54,00
H%	6,80	6,86
N%	13,50	13,36
O%	25,70	25,88

25

Zweite Stufe

- 30 Herstellung des Monohydrochlorids von 1-[(3'-Nitro-4'-amino)phenoxy]-3-N-propylamino-2-propanol

35 Man erhitzt 30 Minuten lang unter Rühren im siedenden Wasserbad 2,5 g (0,008 Mol) 1-[(3'-Nitro-4'-acetyl-amino)phenoxy]-3-N-propylamino-2-propanol in 7 ml chlorwasserstoffsäure ( $d = 1,18$ ). Die abgekühlte

1

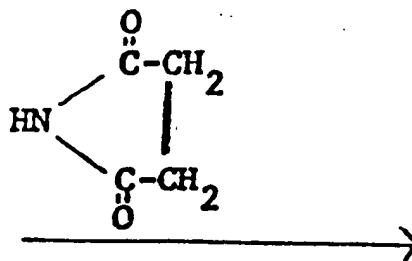
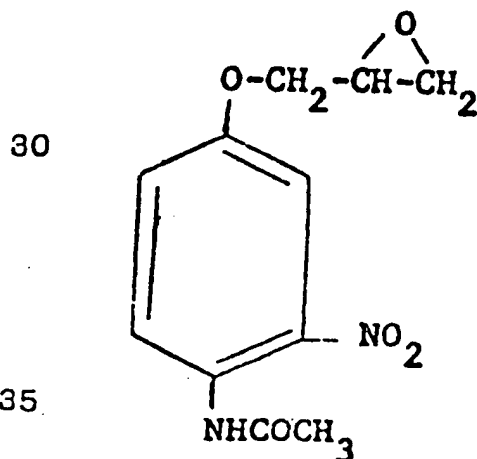
5 Reaktionsmischung versetzt man dann mit Ammoniak von 22 °Be bis zu einem pH von 5. Das Monohydrochlorid des gewünschten Produkts fällt aus. Man saugt es ab, wäscht es bei 80 °C mit ein wenig Alkohol und kristallisiert dann aus einer wässrig-äthanolischen Mischung um. Es schmilzt bei 224 °C.

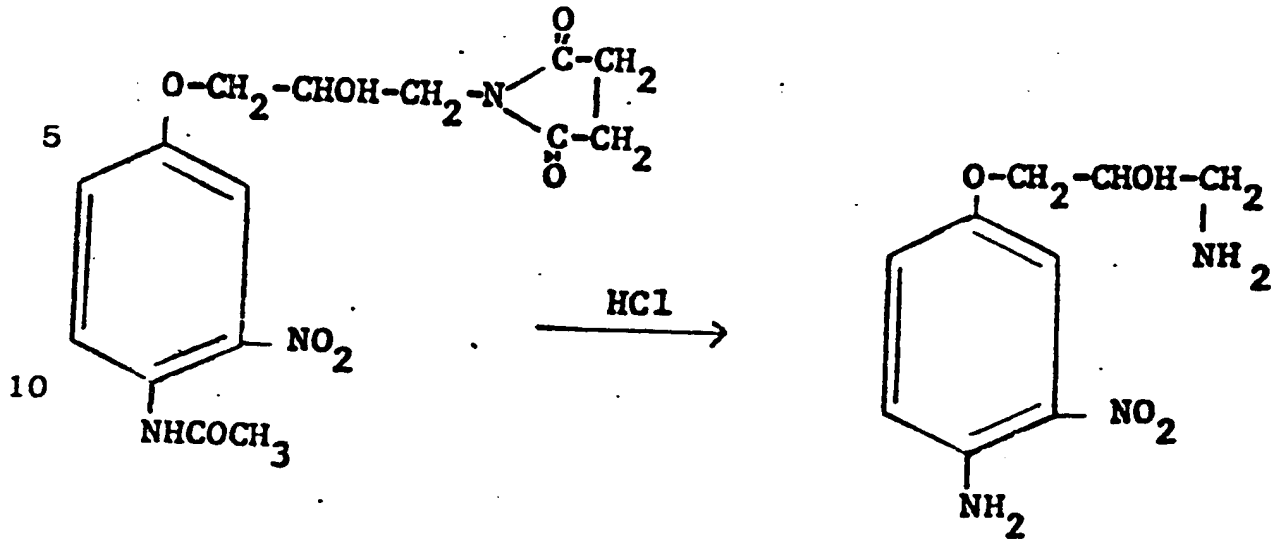
10 Das erhaltene Produkt entspricht folgender Analyse:

Analyse	berechnet für: $C_{12} H_{19} N_3 O_4, HCl$	gefunden
15 C%	47,14	47,24
H%	6,59	6,57
N%	13,74	13,75
O%	20,93	20,76
20 Cl%	11,60	11,55

### Beispiel 3

25 Herstellung von 1-[(3'-Nitro-4'-amino)phenoxy]-3-amino-2-propanol





### Erste Stufe

Herstellung von 1-[(3'-Nitro-4'-acetylamino)phenoxy]-3-bernsteinsäure-2-propanol

50,4 g (0,2 Mol) 1-[(3'-Nitro-4'-acetylamino)phenoxy]-2,3-epoxy-propan (hergestellt nach Stufe 1 von Beispiel 1) gibt man in 150 ml absolutes Äthanol, das mit 12 Tropfen Pyridin versetzt ist. Man gibt 23,7 g (0,24 Mol) Succinimid zu und erhitzt die Mischung 5 Stunden, 30 Minuten am Rückfluß. Durch das Abkühlen kristallisiert das gewünschte Produkt aus. Man saugt es ab und wäscht es mit ein wenig Alkohol. Nach Umkristallisation aus Alkohol und Trocknen im Vakuum schmilzt es bei 154 °C.

Das erhaltene Produkt hat folgende Analysenwerte:

Analyse	berechnet für: $\text{C}_{15} \text{H}_{17} \text{N}_3 \text{O}_7$	gefunden:
C%	51,28	51,34
H%	4,88	4,95
N%	11,96	11,86
O%	31,83	31,84

Zweite Stufe

5. Herstellung von 1-[(3'-Nitro-4'-amino)-phenoxy]-3-amino-2-propanol

50,9 g (0,145 Mol) des Succinimido-Derivats, erhalten nach der ersten Stufe, gibt man in 100 ml Alkohol von 96 °, der mit 250 ml Chlorwasserstoffsäure ( $d=1,18$ ) versetzt ist. Nachdem man 14 Stunden am Rückfluß erhitzt hat, wird die Reaktionsmischung abgekühlt und mit Aceton versetzt. Das gewünschte Produkt fällt in Form des Hydrochlorids aus. Dieses Hydrochlorid wird in 70 ml Wasser aufgenommen. Durch alkalisch machen mit Hilfe einer 10 N NatronlaugeLösung fällt man das 1-[(3'-Nitro-4'-amino)phenoxy]-3-amino-2-propanol in Form eines Öles aus, welches rasch kristallisiert. Nach Umkristallisation aus Alkohol schmilzt das Produkt bei 124 °C.

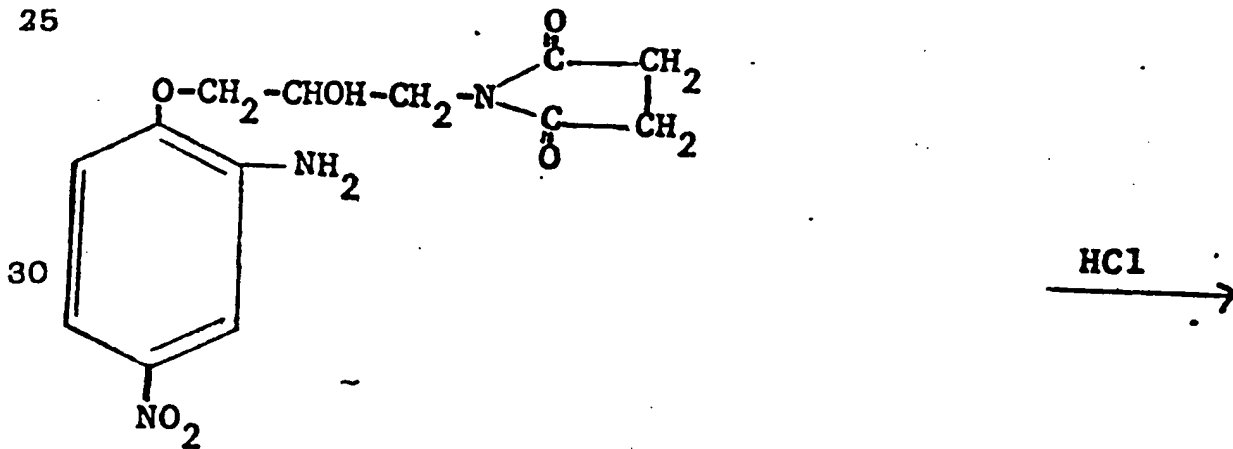
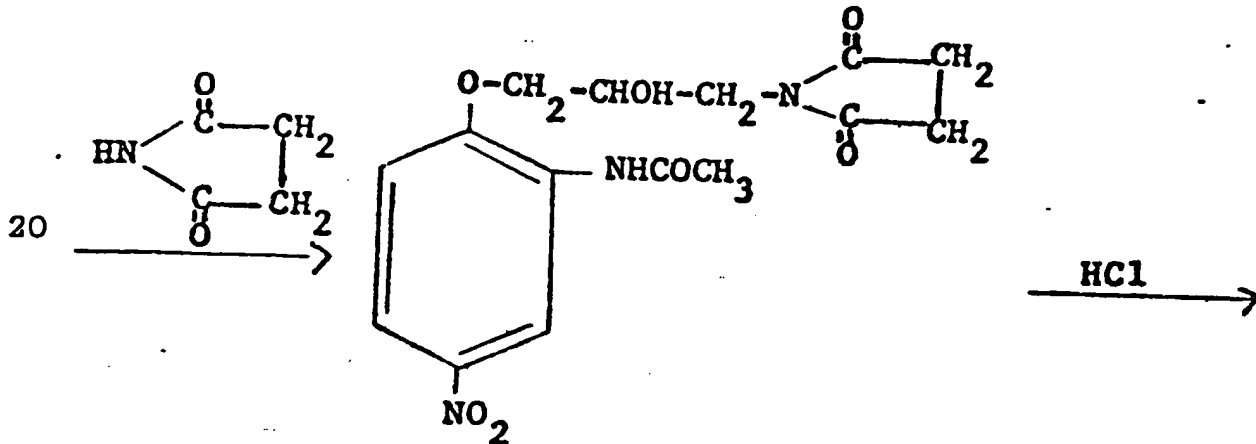
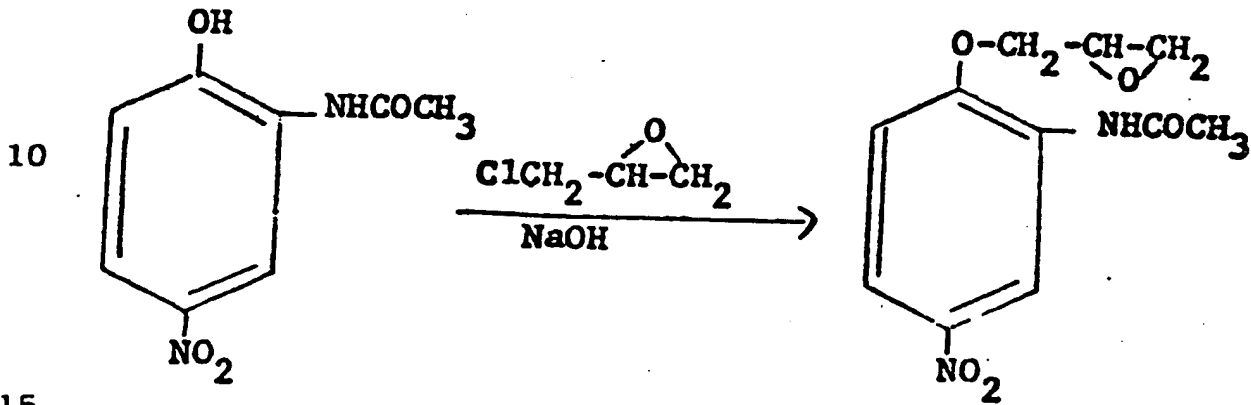
Das Produkt hat folgende Analyse:

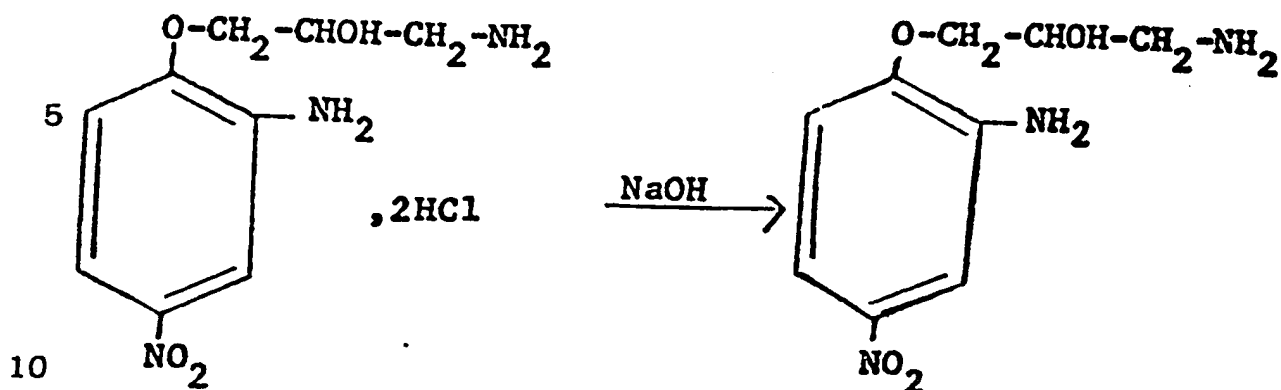
Analyse	berechnet für: $C_9 H_{13} N_3 O_4$	gefunden:
C%	47,57	47,54
H%	5,77	5,73
N%	18,49	18,36
O%	28,17	28,18

1

Beispiel 4

- 5 Herstellung von 1-[(2'-Amino-4'-nitro)phenoxy]-3-amino-2-propanol





### Erste Stufe

Herstellung von 1-[(2'-Acetylamino-4'-nitro)phenoxy]-  
2,3-epoxy-propan

Zu einer Lösung von 392 g (2 Mol) 2-Acetylamino-4-nitro-phenol in 2 Litern einer 1,1 N Natronlauge-lösung gibt man 1,6 l Epichlorhydrin und läßt  
die Reaktionsmischung 96 Stunden lang unter kräftigem  
Rühren stehen. Man saugt ab und wäscht mit Wasser  
282 g des gewünschten Produkts, welches ausgefallen  
ist. Dieses Produkt enthält 20 % eines Nebenprodukts,  
nämlich 1,3-bis-[(2'-Acetylamino-4'-nitro)phenoxy]-  
2-propanol (Schmelzpunkt bei 233 °C), welches aus  
einer bis-Kondensation eines Moles Epichlorhydrin  
mit zwei Molen 2-Acetylamino-4-nitro-phenol resultiert.  
Trotzdem wird es unverändert in der zweiten Stufe be-  
nutzt, wo das Nebenprodukt leicht entfernt werden kann.

### Zweite Stufe

Herstellung von 1-[(2'-Acetylamino-4'-nitro)phenoxy]-  
3-succinimido-2-propanol.

100 g des nach der vorstehenden Stufe erhaltenen  
Produkts gibt man in 500 ml Äthanol von 95 °C.

1

Man gibt 51,5 g (0,52 Mol) Succinimid und 2,5 ml  
Pyridin zu und erhitzt die Mischung zum Rückfluß,  
5 wobei man während 2 Stunden rührt. Die alkoholische  
Lösung wird siedend filtriert, um das erwartete,  
in der Hitze in Alkohol unlösliche Produkt abzu-  
trennen. Man erhält 60 g 1-[(2'-Acetylamino-4'-nitro)-  
phenoxy]-3-succinimido-2-propanol in praktisch reinen  
10 Zustand. Dieses Produkt schmilzt nach Umkristallisation  
in Alkohol bei 184 °C.

Das Produkt hat folgende Analysenwerte:

15

Analyse	berechnet für: $C_{15} H_{17} N_3 O_7$	gefunden:
C%	51,28	51,15
H%	4,84	4,87
N%	11,96	11,86
O%	31,91	32,15

20

25

Die Mutterlaugen des Reaktionsmediums enthalten ein  
wenig Succinimido-Derivat und 1,3-[(2'-  
Acetylamino-4'-nitro)-phenoxy]-2-propanol.

30

35



1

Dritte Stufe

5

Herstellung von 1-[(2'-Amino-4'-nitro)phenoxy]-3-succinimido-2-propanol

2 g (0,0057 Mol) 1-[(2'-Acetylamino-4'-nitro)phenoxy]-3-succinimido-2-propanol, erhalten in der zweiten Stufe, werden unter Rühren eine Stunde lang im siedenden Wasserbad in 10 ml Chlorwasserstoffsäure ( $d = 1,18$ ) erhitzt. Nach dem Abkühlen, Verdünnen und alkalisch machen der Reaktionsmischung fällt das gewünschte Produkt aus. Man saugt es ab, wäscht es mit Wasser und kristallisiert aus Äthanol um. Es schmilzt bei  $200^{\circ}\text{C}$ .

15

Das gewünschte Produkt hat folgende Analysenwerte:

20

Analyse	berechnet für: $\text{C}_{13} \text{H}_{15} \text{N}_3 \text{O}_6$	gefunden
C%	50,48	50,47
H%	4,85	4,87
N%	13,59	13,58
O%	31,07	30,94

25

30

Vierte Stufe

Herstellung von 1-[(2'-Amino-4'-nitro)phenoxy]-3-Amino-2-propanol

35

7,9 g (0,0256 Mol) des in der vorhergehenden Stufe hergestellten Succinimidderivats werden 8 Stunden

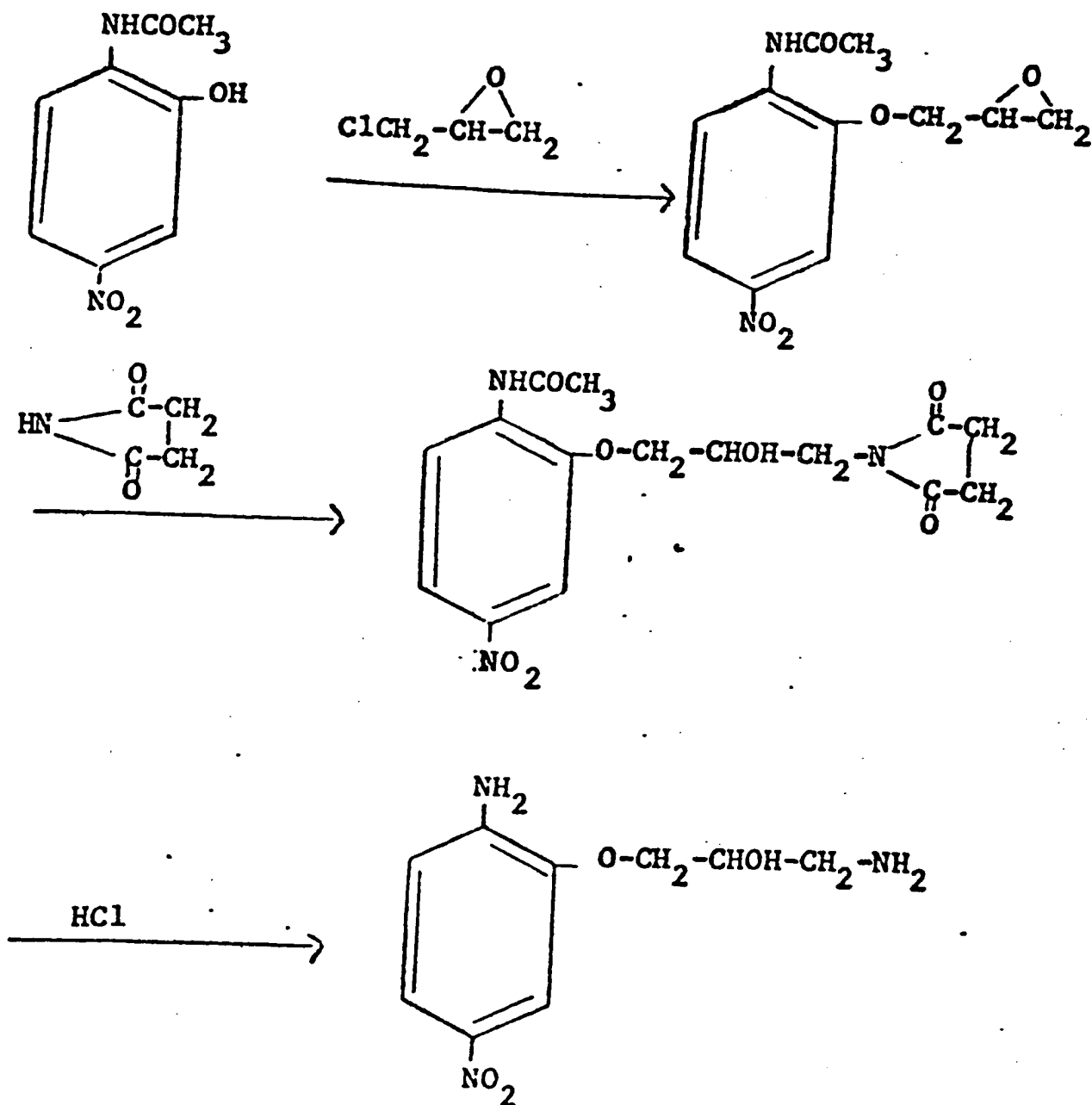
unter Rühren in 40 ml Chlorwasserstoffsäure ( $d = 1,18$ )  
am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen des Reaktions-  
mediums saugt man das gewünschte Produkt ab, welches  
in Form des Dihydrochlorids auskristallisiert ist.  
Man löst dieses Dihydrochlorid in 175 ml Wasser und  
mit Hilfe einer Natronlaugelösung stellt man den  
pH auf 9 ein. Man saugt das gewünschte Produkt ab,  
welches ausgefallen ist. Nach Waschen mit Wasser und  
Umkristallisation aus Alkohol schmilzt das Produkt  
bei  $159^{\circ}\text{C}$ .

Das erhaltene Produkt hat folgende Analysenwerte:

Analyse	berechnet für: $\text{C}_9 \text{H}_{13} \text{N}_3 \text{O}_4$	gefunden
C%	47,58	47,57
H%	5,73	5,75
N%	18,50	18,56
O%	28,19	28,16

Beispiel 5

- 5 Herstellung von 1-[(2'-Amino-5'-nitro)phenoxy]-3-amino-2-propanol



1

Erste Stufe

## 5 Herstellung von 1-[(2'-Acetylamino-5'-nitro)phenoxy]-2,3-epoxy-propan

Man löst 73,7 g (0,376 Mol) 2-Acetylamino-5-nitro-phenol in 375 ml einer 1,1 N NatronlaugeLösung und gibt dann  
 10 300 ml Epichlorhydrin zu. Man läßt die Reaktionsmischung 96 Stunden bei 20 °C unter kräftigem Rühren stehen, dann saugt man ab und wäscht das erwartete Produkt, welches ausgefallen ist. Nach Umkristallisation aus Äthanol und Trocknen im Vakuum schmilzt es bei 164 °C.

15

Das erhaltene Produkt hat folgende Analysenwerte:

Analyse	berechnet für: $C_{11} H_{12} N_2 O_5$	gefunden:
20 C%	52,38	52,29
H%	4,80	4,83
N%	11,11	11,20
25 O%	31,72	31,86

Zweite Stufe

## Herstellung von 1-[(2'-Acetylamino-5'-nitro)phenoxy]-3-succinimido-2-propanol

30

Man gibt 0,072 Mol (18,2 g) 1-[(2'-Acetylamino-5'-nitro)-phenoxy]-2,3-epoxy-propan in 60 ml absolutes Äthanol, das mit 6 Tropfen Pyridin versetzt ist. Man gibt  
 0,087 Mol (8,6 g) Succinimid zu und erhitzt dann die  
 35 Mischung 5 Stunden am Rückfluß. Nach dem Abkühlen gibt man 150 ml Wasser zu und entfernt den Alkohol im Vakuum. Das gewünschte Produkt, welches zuerst

1

als ein in Wasser unlösliches Öl vorlag, kristallisiert  
 5 langsam aus. Man saugt es ab und kristallisiert es  
 bei 96 ° aus Alkohol um. Nach dem Trocknen schmilzt es  
 bei 157 °C.

Das gewünschte Produkt entspricht den folgenden  
 10 Analysenwerten:

Analyse	berechnet für: $C_{15} H_{17} N_3 O_7$	gefunden:
15 C%	51,28	51,30
H%	4,88	4,94
N%	11,96	11,89
O%	31,88	32,07

20

### Dritte Stufe

Herstellung von 1-[(2'-Amino-5'-nitro)phenoxy]-3-amino-  
 2-propanol

25

7,0 g (0,02 Mol) des Succinimidoderivats, erhalten  
 in der zweiten Stufe, wird 14 Stunden  
 in 14 ml Alkohol von 96° der mit 38 ml Chlorwasserstoff-  
 säure versetzt ist ( $d = 1,18$ ), am Rückfluß erhitzt.

30 Anschließend wird die Reaktionsmischung abgekühlt  
 und mit Aceton versetzt, wobei das gewünschte Produkt  
 in Form des Hydrochlorids ausfällt. Man saugt dieses  
 Hydrochlorid ab und löst es dann in 12 ml Wasser.  
 Durch alkalisch-machen mit Hilfe einer 10 N Natronlauge-  
 35 lösung fällt man 1-[(2'-Amino-5'-nitro)phenoxy]-3-amino-  
 2-propanol in Form eines Öles aus, welches rasch

28.01.83

- 53 -

- 26 -

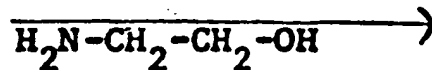
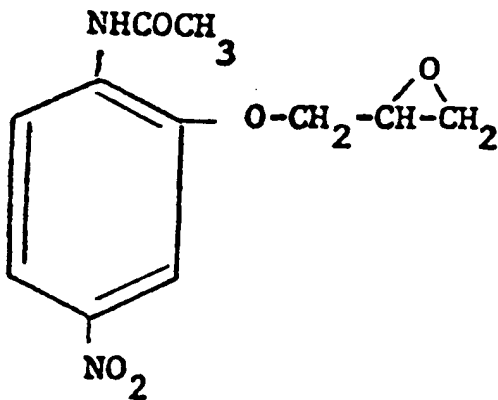
1 kristallisiert. Das Produkt wird abgesaugt, Mit Wasser gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert. Es schmilzt bei 141 °C.

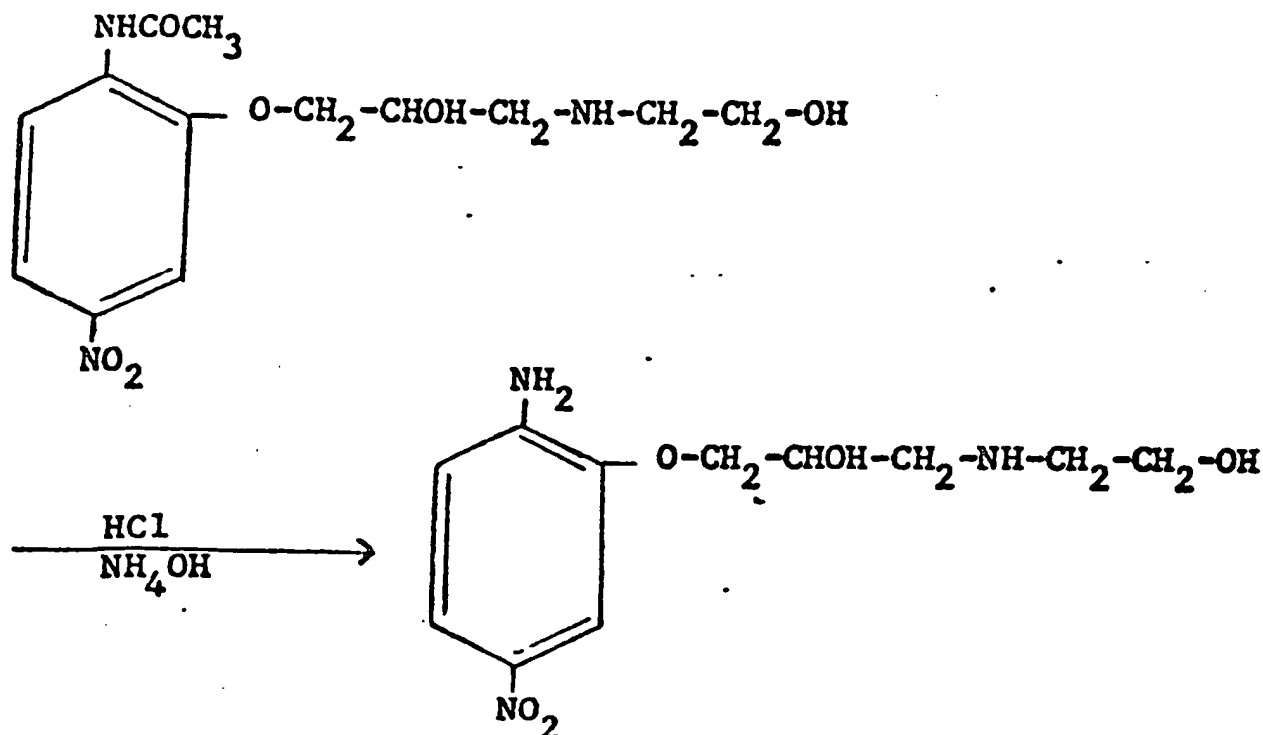
5 Das erhaltene Produkt hat folgende Analysenwerte:

Analyse	berechnet für: $C_9 H_{13} N_3 O_4$	gefunden
C%	47,57	47,58
H%	5,77	5,76
N%	18,49	18,62
O%	28,17	28,28

### Beispiel 6

Herstellung von 1-[(2'-Amino-5'-nitro)phenoxy] 3-N-8-  
20 hydroxyäthylamino-2-propanol





### Erste Stufe

20

Herstellung von 1-[(2'-Acetylamino-5'-nitro)phenoxy]-3-N-8-hydroxyäthylamino-2-propanol

25 10,1 g (0,04 Mol) 1-[(2'-Acetylamino-5'-nitro)phenoxy]-2,3-epoxy-propan, hergestellt nach der ersten Stufe von Beispiel 5, werden durch Erhitzen im siedenden Wasserbad in 36,6 g Monoäthanolamin und 10 ml absolutem Alkohol gelöst. Nachdem man 1 Stunde 30 Minuten im siedenden Wasserbad erhitzt hat, wird die Reaktionsmischung in 30 300 g Eiswasser gegossen. Das gewünschte Produkt, welches teilweise entacetyliert ist, fällt aus. Es wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wird so wie es ist für die zweite Stufe der Synthese verwendet.

35

1

Zweite Stufe

5 Herstellung von 1-[(2'-Amino-5'-nitro)phenoxy]-3-N-8-hydroxyäthylamino-3-propanol.

8,7 g des in der ersten Stufe erhaltenen Rohprodukts werden 30 Minuten im siedenden Wasserbad in 22 ml Chlor-  
 10 wasserstoffsäure ( $d = 1,18$ ) erhitzt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wird bis zu einem pH 6 mit Ammoniak vermischt. Das gewünschte Produkt wird in Form des Monohydrochlorids ausgefällt. Dieses Monohydrochlorid wird abgesaugt, aus einer Äthanol/Wasser-Mischung  
 15 umkristallisiert und im Vakuum getrocknet. Es schmilzt bei  $156^{\circ}\text{C}$ .

Das Monohydrochlorid wird in 20 ml Wasser gelöst.

Man macht mit 20 %-igem Ammoniak basisch.

20 Es fällt das 1-[(2'-Amino-5'-nitro)phenoxy]-3-N-8-hydroxy-äthylamino-2-propanol aus. Das Produkt wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es schmilzt bei  $177^{\circ}\text{C}$ .

25 Das erhaltene Produkt hat folgende Analysenwerte:

Analyse	berechnet für: $\text{C}_{11} \text{H}_{17} \text{N}_3 \text{O}_5$	gefunden
C%	48,70	48,65
H%	6,32	6,25
N%	15,49	15,44
O%	29,49	29,33

30

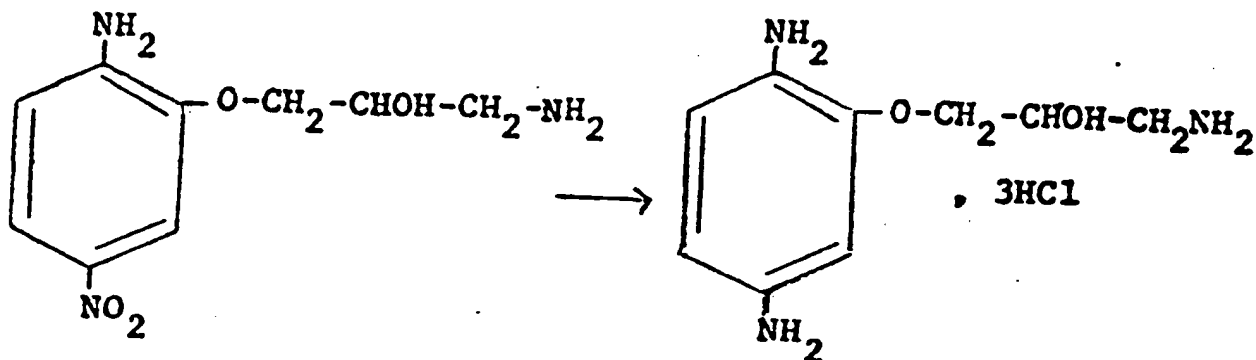
35



Beispiel 7

5

Herstellung des 1-[(2',5'-Diamino)phenoxy]-3-amino-2-propanol-trihydrochlorids



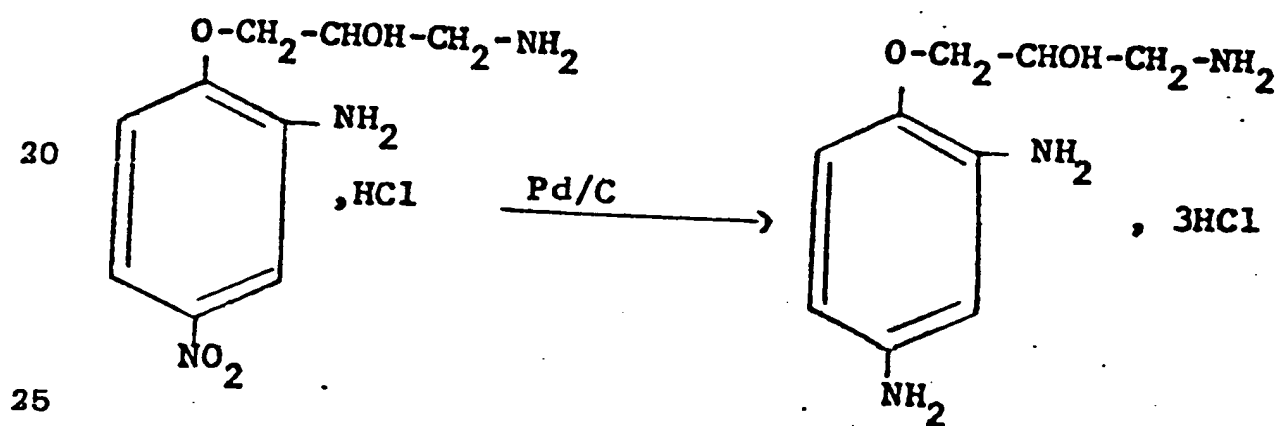
- Zu 15 ml Alkohol von 96 ° gibt man 7,5 g Zinkpulver und 0,3 g Ammoniumchlorid in Lösung in 1,5 ml Wasser.
- 20 Man erhitzt die Mischung unter Rühren zum Rückfluß, und gibt dann nach und nach, um die Rückflußtemperatur ohne weiteres Erhitzen von außen, aufrecht zu erhalten, 0,015 Mol (3,4 g) 1-[(2'-Amino-5'-nitro)phenoxy]-3-amino-2-propanol, hergestellt nach Beispiel 5, zu.
- 25 Nach beendeter Zugabe hält man die Rückflußtemperatur weitere 5 Min aufrecht, filtriert dann das siedende Reaktionsmilieu auf 4,6 ml geeiste Chlorwasserstoffsäure (c = 1,18). Das gewünschte Produkt kristallisiert in Form des Trihydrochlorids aus. Das Produkt wird
- 30 abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es schmilzt unter Zersetzung bei 216-218 °C.

Das erhaltene Produkt hat folgende Analysenwerte:

Analyse	berechnet für: $C_9 H_{15} N_3 O_2 \cdot 3HCl$	gefunden
C%	35,25	34,97
H%	5,92	5,86
N%	13,70	13,82
O%	10,43	10,68
Cl%	34,69	34,52

### Beispiel 8

Herstellung des 1-[(2',4'-Diamino)phenoxy]-3-amino-  
2-propanol-trihydrochlorids



Man gibt 0,02 Mol (5,3 g) 1-[(2'-Amino-4'-nitro)phenoxy]-  
3-amino-2-propanol-monohydrochlorid, hergestellt  
nach Beispiel 4, zu 50 ml Alkohol (96 %-ig) und 0,2 g  
10 % Palladium/Aktivkohle. Man bringt die Mischung  
eine Stunde lang unter 35 bar Wasserstoff auf 85 °C.  
Nach dem Abkühlen filtriert man, um den Katalysator  
zu entfernen, wobei man das Filtrat in 20 ml eiskaltes,  
HCl-gesättigtes Äthanol einleitet. Das gewünschte  
Produkt fällt in Form des Trihydrochlorids aus. Nach  
Umkristallisation dieses Trihydrochlorids aus einer  
Mischung Äthanol/Wasser schmilzt es unter Zersetzung

1

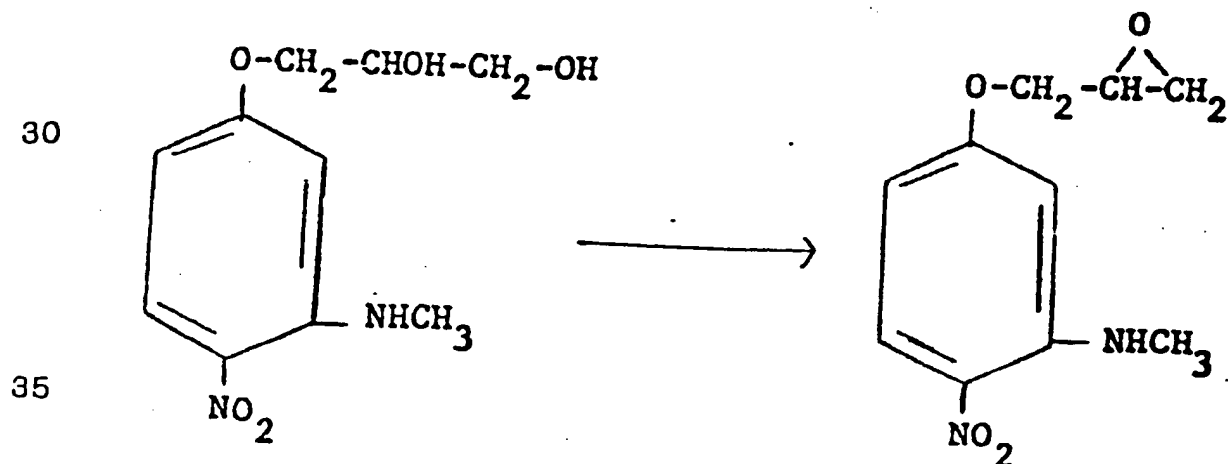
Das erhaltene Produkt hat folgende Analysenergebnisse:

Analyse	berechnet für: $C_9 H_{15} N_3 O_2 \cdot 3HCl$	gefunden:
C%	35,23	35,41
H%	5,87	5,90
N%	13,70	13,63
O%	10,44	10,63
Cl%	34,75	34,85

Man hat festgestellt, daß diese Verbindung, welche  
als Kuppler wirkt, überraschenderweise durch Kuppeln  
mit p-Aminophenol viel röttere Färbungen als sein Homo-  
loges ergibt, welches keine OH-Gruppen an der Seiten-  
kette hat; man hat auch festgestellt, daß die roten  
Färbungen überraschenderweise viel stabiler sind  
als mit dem nicht-hydroxylierten Homologen.

### Beispiel 9

Herstellung des 1-[(3'-Methylamino-4'-nitro)phenoxy]-  
3-amino-2-propanol-hydrochlorids



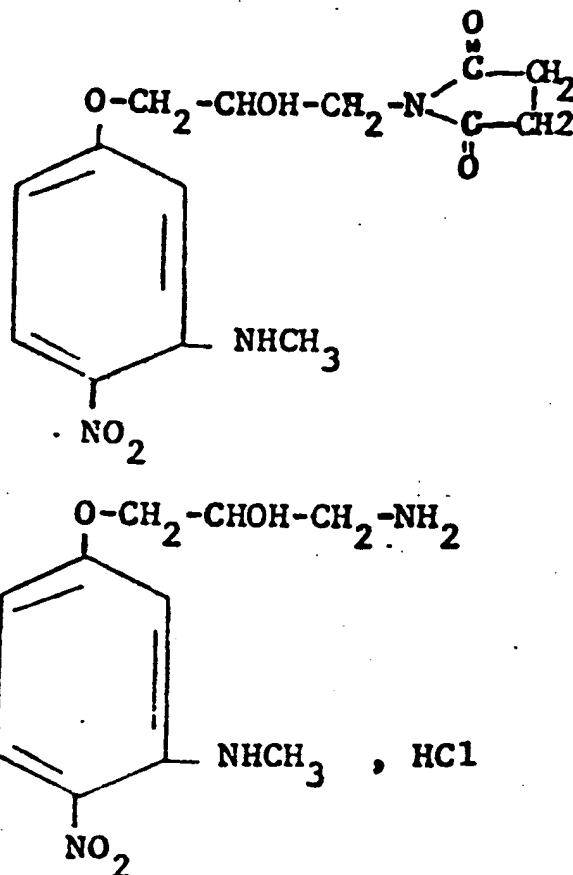
1

5

10

15

20



### Erste Stufe

25

Herstellung von 1-[(3'-Methylamino-4'-nitro]phenoxy]-2,3-epoxy-propan

30

Man löst bei Umgebungstemperatur 0,15 Mol (36,3 g) (3-N-Methylamino-4-nitro)-phenyl-8,9-dihydroxypropyläther (hergestellt wie in der französischen Patentschrift 80-17 617 beschrieben) in 150 ml Pyridin. Zu dieser Lösung, welche man bei -5 °C hält, gibt man tropfenweise unter Rühren während 10 Minuten 0,22 Mol (25,2 g) Methanosulfochlorid zu. Nach beendeter Zugabe läßt man die Reaktionstemperatur

35

1

wieder auf etwa 20 °C steigen dann, nachdem man die Reaktionsmischung etwa 45 Minuten bei Umgebungstemperatur 5 hat stehenlassen, fügt man bei -5 °C während 20 Minuten 100 ml einer methanolischen Lösung von Natriummethylat zu. Nach beendeter Zugabe rührt man 2 Stunden bei Umgebungstemperatur und wäscht dann das Methylenchlorid mit Wasser, zuerst mit einer 1 N Chlorwasserstoffsäure-10 lösung und dann mit einer gesättigten Natriumbicarbonatlösung. Man entfernt das Methylenchlorid im Vakuum. Das gewünschte Produkt, welches aus dem Rückstandsöl besteht, kristallisiert sehr schnell. Nach Umkristallisation aus Äthylacetat und Trocknen im Vakuum schmilzt 15 es bei 113 °C.

Das erhaltene Produkt hat folgende Analysenwerte:

20	Analyse	berechnet für: $C_{10} H_{12} N_2 O_4$	gefunden:
	C%	53,57	53,66
	H%	5,39	5,35
	N%	12,50	12,48
25	O%	28,54	28,58

### Zweite Stufe

30

Herstellung des 1-[(3'-Methylamino-4'-nitro)phenoxy]-3-succinimido-2-propanol

Man löst 0,098 Mol (19,5 g) 1-[(3'-Methylamino-4'-ntiro)-35 phenoxy]-2,3-epoxy-propan in 75 ml absolutem Alkohol, dem 6 Tropfen Pyridin zugesetzt sind.

1

Man gibt 0,10 Mol (10,1 g) Succinimid zu, bringt dann  
 5 die Reaktionsmischung 4 Stunden zum Rückfluß. Man  
 filtriert die Reaktionsmischung siedend. Beim Ab-  
 kühlen des Filtrats fällt das gewünschte Produkt aus.  
 Nach Umkristallisation aus Alkohol und Trocknen im  
 Vakuum schmilzt es bei 152 °C.

10

Das erhaltene Produkt hat folgende Analysenwerte:

15

20

Analyse	berechnet für: $C_{14} H_{17} N_3 O_6$	gefunden:
C%	52,01	51,97
H%	5,30	5,36
N%	13,00	12,98
O%	29,69	29,50

### Dritte Stufe

25 Herstellung des 1-[(3'-Methylamino-4'-nitro)phenoxy]-  
 3-amino-2-propanol-monohydrochlorids

10,5 g (0,0324 Mol) des nach der zweiten Stufe er-  
 haltenen Succinimidderivats werden 7 Stunden am  
 30 Rückfluß in 20 ml Alkohol von 96 ° und 60 ml Chlor-  
 wasserstoffsäure von 36 % erhitzt. Man kühlt das  
 Reaktionsmedium auf 0 °C ab. Das erwartete Produkt  
 kristallisiert aus. Es wird abgesaugt, mit Aceton  
 gewaschen, aus einer wäßrigalkoholischen Mischung  
 35 umkristallisiert. Nach dem Trocknen im Vakuum schmilzt  
 es unter Zersetzung zwischen 258 und 260 °C.

1

Das Produkt hat folgende Analysenwerte:

5

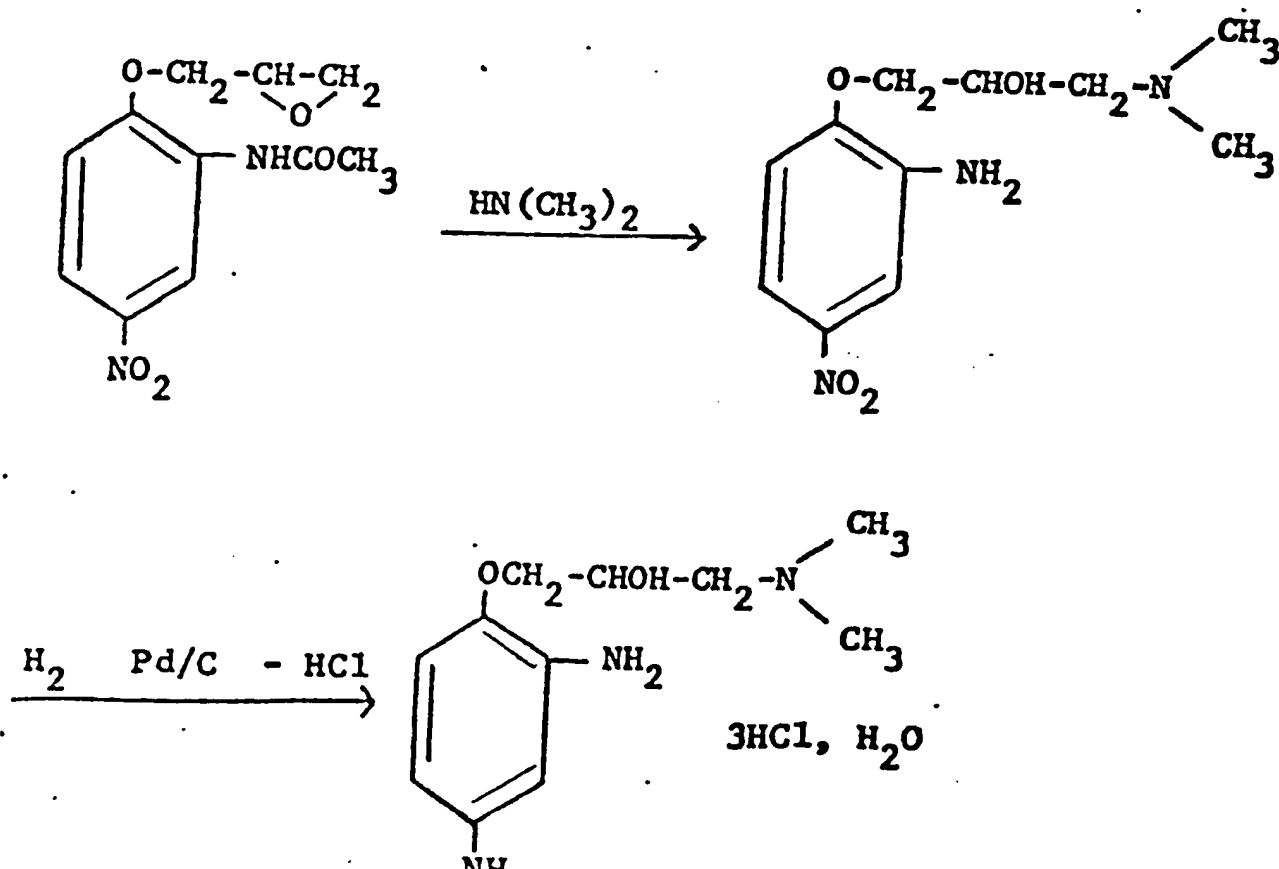
10

Analyse	berechnet für: $C_{10} H_{15} N_3 O_4, HCl$	gefunden:
C%	43,25	43,21
H%	5,81	5,78
N%	15,13	15,11
O%	23,04	23,10
Cl%	12,77	12,70

15

### Beispiel 10

Herstellung des Trihydrochlorid-monohydrats von  
1-[(2',4'-Diamino)-phenoxy]-3-dimethylamino-2-propanol



1

Erste Stufe

5 Herstellung von 1-[(2'-Amino-4'-nitro)phenoxy]-  
3-dimethylamino-2-propanol

Man gibt 21,5 g (0,085 Mol) 1-[(2'-Acetylamino-4'-nitro)-  
phenoxy]-2,3-epoxypropan (wie in Beispiel 4 beschrieben)  
10 in 100 ml einer 40 %-igen wäßrigen Lösung von Dimethyl-  
amin und rührt die Reaktionsmischung 30 Min. bei  
Umgebungstemperatur. Nach Verdünnen durch Zugabe von  
225 ml Eiswasser und anschließende Neutralisation mit  
Essigsäure dampft man trocken im Vakuum ein. Der  
15 trockene Rückstand wird dann in 150 ml Äthylacetat auf-  
genommen. Der unlösliche Teil des Äthylacetats besteht  
nach Waschen mit Aceton aus 28,5 g 1-[(2'-Acetylamino-  
4'-nitro)phenoxy]-3-dimethylamino-2-propanol. Dieses  
acetylierte Derivat wird in 200 ml Äthanol, gesättigt  
20 mit Chlorwasserstoffgas, zum Rückfluß erhitzt.  
Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung saugt man  
das gewünschte Produkt in Form des Hydrochlorids ab.  
Nach Auflösen des Hydrochlorids in Wasser und alkalisch  
machen der wäßrigen Lösung mit Hilfe einer Natronlauge-  
25 lösung, fällt man 1-[(2'-Amino-4'-nitro)phenoxy]-  
3-dimethylamino-2-propanol in kristalliner Form aus.

Man saugt das Produkt ab, wäscht mit Wasser und trocknet  
im Vakuum. Es schmilzt bei 123 °C.

30 Das Produkt hat folgende Analysenwerte:

35

Analyse	berechnet	$C_{11} H_{17} N_3 O_4$	gefunden:
C %	51,76		51,65
H %	6,67		6,72
N %	16,47		16,40



Zweite Stufe

- 5 Herstellung des Trihydrochloridmonohydrats von  
1-[(2',4'-Diamino)phenoxy]-3-dimethylamino-2-propanol

Man reduziert katalytisch bei  $80^{\circ}\text{C}$  und unter einem  
Druck von 40 bar Wasserstoff, 0,12 Mol (30,6 g)

- 10 1-[(2'-Amino-4'-nitro)phenoxy]3-dimethylamino-2-propanol  
in Lösung in 92 ml absoluten Alkohol und in Gegenwart  
von 4,5 g 1 = % Palladium auf Aktivkohle. Man entfernt  
die Katalysatoren durch Abfiltrieren, indem man das  
alkoholische Filtrat auf 143 ml eisigem Äthanol,  
15 gesättigt mit Chlorwasserstoffgas, aufnimmt.  
Das gewünschte Produkt fällt in Form des Trihydro-  
chlorids aus. Man saugt dieses trihydrochlorid ab und  
kristallisiert es aus einer wäßrigalkoholischen Chlor-  
wasserstoffsäurelösung um. Nach Trocknen im Vakuum  
20 schmilzt es unter Zersetzung zwischen  $205$  und  $206^{\circ}\text{C}$ .

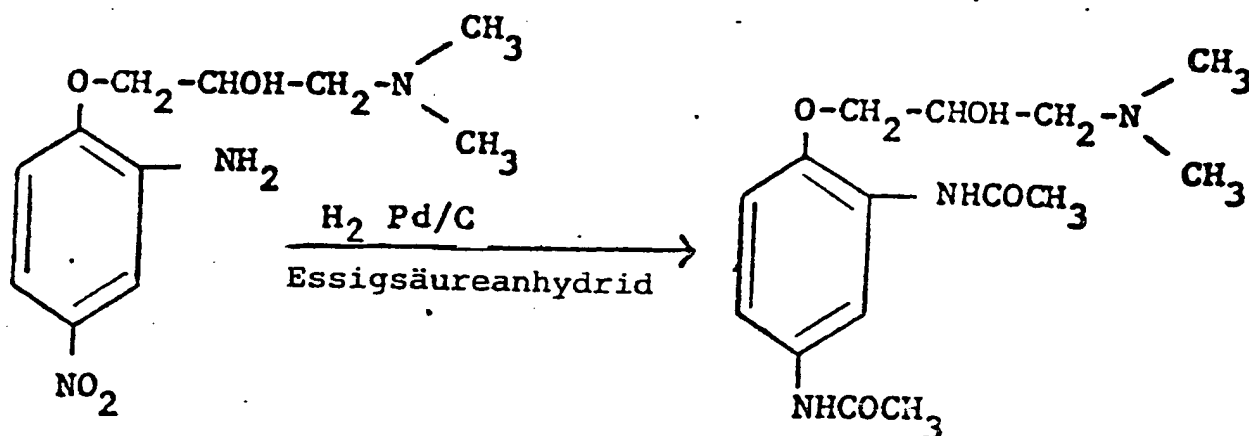
Die Elementaranalyse hat folgende Werte:

Analyse	berechnet: $\text{C}_{11} \text{H}_{19} \text{N}_3 \text{O}_2, 3\text{HCl}, \text{H}_2\text{O}$	gefunden
C %	37,44	37,31
H %	6,81	6,87
N %	11,91	11,79
O %	13,62	13,89
Cl %	30,21	30,07

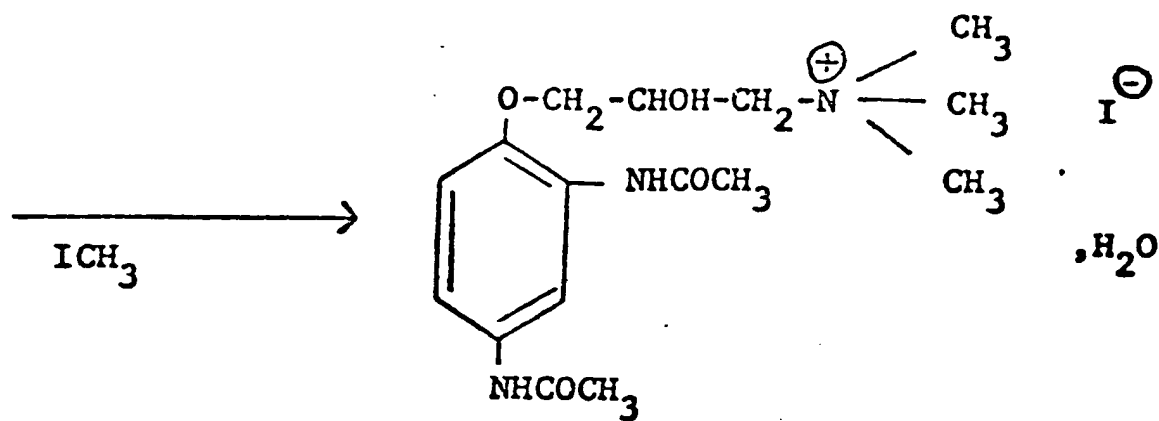
1

# Beispiel 11

5 Herstellung des Dihydrochloridsemihydrats von  
[2-Hydroxy-(2',4'-diamino)-3-phenoxy]-propyltrimethyl-  
ammoniumchlorid

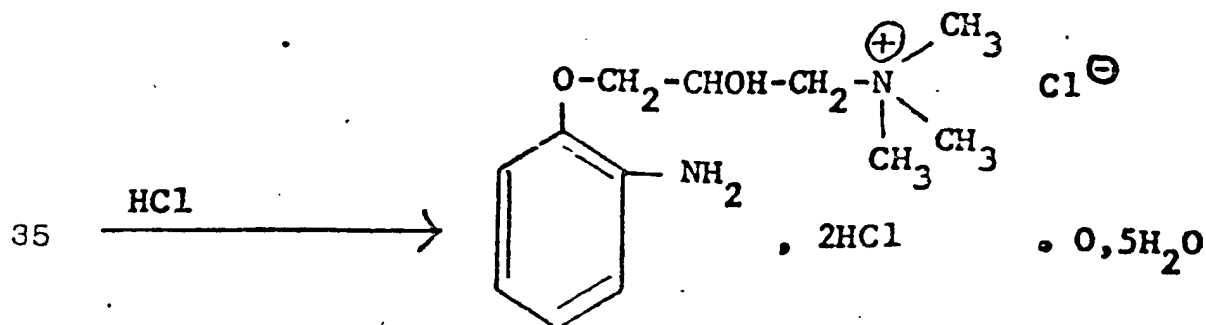


20



25

30



35

Erste Stufe

- 5 Herstellung von 1-[(2',4'-Diacetylamino)-phenoxy]-  
3-dimethylamino-2-propanol.

Nach den in der zweiten Stufe des Beispiels 10 be-  
schriebenen Bedingungen unterwirft man einer kata-  
10 lytischen Hydrierung, in Gegenwart von Palladium auf  
Aktivkohle, 0,1 Mol (25,5 g) 1-[(2'-Amino-4'-nitro)-  
3-dimethylamino-2-propanol in alkoholischer Lösung.  
Man entfernt den Katalysator durch Filtrieren,  
entfernt das Lösungsmittel rasch im Vakuum und nimmt  
15 den öligen Rückstand erneut in 200 ml Äthylacetat auf,  
das man nach und nach mit 17 ml Essigsäureanhydrid  
versetzt. Das erwartete diacetylierte Derivat fällt  
in kristalliner Form aus. Man saugt es ab, wäscht es  
mit Aceton und trocknet es im Vakuum. Es schmilzt bei  
20 118 bis 120 °C.

Zweite Stufe

- Herstellung des [2-Hydroxy-(2',4'-diacetylamino)-3-  
25 phenoxy]-propyltrimethylammonium-jodid-monohydrats

Man löst 0,03 Mol (9,5 g) des diacetylierten Derivats  
das man im Verlauf der ersten Stufe erhalten hat, in  
30 ml Aceton, das mit 3 ml Wasser versetzt ist.  
30 Man erhitzt die Lösung auf 50 °C und versetzt sie dann  
unter Rühren, mit 0,06 Mol (3,75 ml) Methyljodid.  
Man hält das Reaktionsmedium 30 Minuten bei 50 °C.  
Das gewünschte quaternäre Derivat fällt aus. Man saugt  
es ab, wäscht es mit Aceton und trocknet es. Es  
35 schmilzt unter Zersetzung zwischen 159 und 160 °C.

1

Die Elementaranalyse hat folgende Werte:

Analyse	berechnet $C_{16} H_{26} O_4 N_3 I, H_2O$	gefunden:
C %	40,94	40,87
H %	5,97	6,02
N %	8,95	8,87
O %	17,06	17,21
I %	27,08	27,02

15

### Dritte Stufe

Herstellung des [2-Hydroxy-(2',4'-diamino)-3-phenoxy]-  
propyltrimethylammonium-chloridsemihydrat-dihydro-  
chlorids

20

Man erhitzt zum Rückfluß während drei Stunden 6,2 g  
(0,0137 Mol) des quaternären Salzes, das in der  
zweiten Stufe erhalten wurde, in 30 ml Äthanol das  
mit Chlorwasserstoffsäuregas gesättigt ist.

25

Das gewünschte Produkt fällt aus. Man saugt es ab, wäscht  
mit absolutem Alkohol und trocknet es im Vakuum.

Es schmilzt unter Zersetzung zwischen 258 und 260 °C.

30 Die Analysenwerte sind wie folgt:

Analyse	berechnet $C_{12} H_{22} N_3 O_2 Cl, 2HCl, 1/2 H_2O$	gefunden
C %	40,28	40,51
H %	6,99	6,72
N %	11,75	11,77

1

Beispiel 12:

5 Man stellt folgendes Färbemittel her:

	1-[(3'-Nitro-4'-amino)phenoxy]-3-amino-2-propanol	0,2 g
	2-Butoxy-äthanol	10 g
	Hydroxyäthylcellulose	2 g
10	Ammoniumlaurylsulfat	5 g
	Wasser soviel wie erforderlich auf	100 g

Der pH des Mittels beträgt 8,4.

15 Trägt man diese Mischung 20 Minuten lang bei 30 °C auf entfärbtes Haar auf, so verleiht sie diesem nach Spülen und Shampooieren eine Färbung 7 YR 7/14 (bestimmt nach der Munsell-Skala).

20 Beispiel 13

Man stellt folgendes Färbemittel her:

	1-[(2'Amino-4'-nitro)phenoxy]-3-amino-2-propanol	0,8 g
25	2-Butoxyäthanol	10 g
	Acrylsäurepolymerisat mit einem Molekulargewicht von 2 bis 3 Millionen, unter der Bezeichnung Carbopol 934. von GOODRICH CHEMICAL Co. erhältlich	2 g
30	Ammoniak mit 22 °Bé	2 g
	Wasser, soviel wie erforderlich auf	100 g

Der pH des Mittels beträgt 6,7.

35 Trägt man diese Mischung 35 Minuten bei 30 °C auf entfärbtes Haar auf, so verleiht sie diesem, nach Spülen und Shampooieren eine Färbung 3,75 Y 8,5/9,5

1

(bestimmt durch Ablesen auf der "Munsell"-Skala).

5

#### Beispiel 14

Man stellt folgendes Färbemittel her:

10	1-[(3'-Nitro-4'-amino)phenoxy]-3-N,N-diäthyl- amino-2-propanol-hydrochlorid	0,6 g
	Propylenglycol	10 g
	Kokosfettsäurendiäthanolamide	2,2 g
	Laurinsäure	0,8 g
15	Äthylenglycolmonoäthyläther	2 g
	Monoäthanolamin	1 g
	mit Wasser auffüllen auf	100 g

Der pH des Mittels ist 7,8.

20

Trägt man diese Mischung bei 30 °C 25 Minuten lang auf entfärbtes Haar auf, so verleiht sie diesem nach Spülen und Shmpoonieren eine Färbung 7,5 YR 7/16 (nach der "Munsell"-Skala).

25

#### Beispiel 15

Man stellt folgendes Färbemittel her:

30

	1-[(2'-Amino-5'-nitro)phenoxy]-3-amino-2-propanol	0,55 g
	Propylenglycol	10 g
	Laurinsäuremonoäthanolamid	1,5 g
	Laurinsäure	1 g
35	Hydroxyäthylcellulose	5 g
	Monoäthanolamin	2 g

- 55 -

- 70 -

1

Der pH des Mittels beträgt 10.

- 5 Trägt man diese Mischung bei 25 °C 25 Minuten lang auf entfärbte Haare auf, so verleiht sie diesen nach Spülen und Shampooonieren eine Färbung 6,25 Y 8,5/12 (bestimmt nach der Munsell-Skala).

# 10 Beispiel 16

Man stellt folgendes Färbemittel her:

1-[(3'-Nitro-4'-amino)phenoxy]-3-N-propylamino-		
15	2-propanol- monohydrochlorid	1 g
	2-Butoxyäthanol	10 g
	Cetylstearylalkohol, unter der Handelsbezeichnung "Alfol C16/18" von "CONDEA"	8 g
	Cetylstearylnatriumsulfat, unter der	
20	Bezeichnung "CIRE DE LANETTE E" von HENKEL oxyäthyleniertes Ricinusöl, unter der	0,5 g
	Bezeichnung "CEMULSOL B" von RHONE POULENC	1 g
	Ölsäurediäthanolamid	1,5 g
	Ammoniak (22 °Be)	0,25 g
25	Wasser, soviel wie nötig auf	100 g

Der pH des Mittels beträgt 8,7.

- 30 Trägt man diese Mischung 35 Minuten lang bei 28 °C auf entfärbtes Haar auf, so verleiht sie diesem nach Spülen und Shampooonieren eine Färbung 7 YR 7/16 (bestimmt nach "Munsell").

1

Beispiel 17

5

Man stellt folgendes Färbemittel her:

	1-[(2'-Amino-5'-nitro)phenoxy]-3-N-β-hydroxy- äthylamino-2-propanol	0,4 g
10	2-Butoxy-äthanol	10 g
	Cetylstearylalkohol unter der Bezeichnung "ALFOL C16/18" von CONDEA vertrieben	8 g
	Natrium-cetylstearyl-sulfat, als "cire de Lanette" von Henkel vertrieben	0,5 g
15	oxyäthyleniertes Ricinusöl, unter der Be- zeichnung CEMULSOL B von RHONE POULENC	1 g
	Ölsäurediäthanolamid	1,5 g
	Triäthanolamin (mit 10 %)	0,4 g
	Wasser, soviel wie nötig auf	100 g

20

Der pH des Mittels ist 8,7.

Trägt man diese Mischung 30 Minuten lang bei 28 °C  
auf entfärbtes Haar auf, so verleiht sie diesem nach  
25 Spülen und Shampooen eine Färbung 7,5 Y 8,5/11  
(bestimmt nach Munsell).

Beispiel 18

30 Man stellt folgendes Färbemittel her:

	1-[(3'-Nitro-4'-amino)phenoxy]-3-N-propylamino- 2-propanol-hydrochlorid	0,15 g
	3-Nitro-4-N'-methylamino-N-β-aminoäthyl- 35 anilin-dihydrochlorid	0,076 g
	2-Butoxy-äthanol	10 g



1

Hydroxyäthylcellulose, als CELLOSIZ WPO3  
von UNION CARBIDE vertrieben

2 g

5 Dimethyl,alkyl,hydroxyäthyl-ammonium-  
bromid (alkyl = Talgderivat)

2 g

Ammoniak (mit 22 °Be)

0,25 g

mit Wasser auffüllen auf

100 g

10 Der pH des Mittels ist 8,5.

Trägt man diese Mischung 25 Min. bei 28 °C auf  
natürlich weiße Haare auf, so verleiht sie diesen nach  
Spülen und Shampooen eine hell kastanienbraune

15 Färbung mit Kupferschimmer.

### Beispiel 19

20 Man stellt folgendes Färbemittel her:

1-[(3'-Nitro-4'-amino)phenoxy]-3-N,N-di-  
äthylamino-2-propanol-hydrochlorid

0,05 g

3-Nitro-4-N'-β-aminoäthylamino-N,N-di-

25 hydroxyäthyl-anilin -dihydrochlorid

0,07 g

3-Nitro-4-amino-6-methyl-N-β-hydroxy-  
äthyl-anilin

0,03 g

2-Butoxy-äthanol

10 g

Nonylphenol, oxyäthyleniert mit 9 Mol

30 Äthylenoxyd, unter der Handelsbezeichnung

CEMULSOL NP<sub>9</sub> von RHO E POULENC

15 g

Oleinalkohol, oxyäthyleniert mit 2 Mol

Äthylenoxyd

1,5 g

Oleinalkohol, oxyäthyleniert mit 4 Mol

35 Äthylenoxyd

1,5 g

Triäthanolamid (20 %)

1,5 g

Nonylphenol, oxyäthyleniert mit 4 Mol

CEMULSOL NP

12 g

1

Der pH des Mittels ist 8,4.

- 5 Trägt man diese Mischung 20 Minuten lang bei 28 °C auf zu 90 % natürlich weißes Haar auf, so verleiht sie diesem nach Spülen und Shamponieren eine beige-rosa-farbene Färbung.

10

### Beispiel 20

Man stellt folgendes Färbemittel her:

15	1-[(2'-Amino-4'-nitro)phenoxy]-3-amino-2-propanol	0,2 g
	(3-Nitro-4-N-8-hydroxyäthylamino)phenyl-8-hydroxypropyl-äther	0,08 g
	3-Nitro-4-amino-N-8-hydroxypropylanilin	0,06 g
20	(4'-N,N-Dihydroxyäthylamino)-2-anilino-5-N'-8-hydroxyäthylamino-1,4-benzochinon	0,5 g
	2-Butoxy-äthanol	10 g
	Kokosfettsäurendiäthanolanide	2,2 g
	Laurinsäure	0,8 g
25	Äthylenglycolmonoäthyläther	2 g
	Monoäthanolamin	1 g
	mit Wasser auffüllen auf	100 g

Der pH des Mittels ist 7.

- 30 Trägt man diese Mischung 20 Minuten lang bei 30 °C auf entfärbte Haare auf, so verleiht sie diesen nach Spülen und Shamponieren eine Kupferblondfärbung.

- 57 -  
- 74 -

1

Beispiel 21

5 Man stellt folgendes Färbemittel her:

	1-[(3'-Nitro-4'-amino)phenoxy]-3-N-propyl- amino-2-propanol-monohydrochlorid	0,065 g
	2-N-β-Hydroxyäthylamino-5-nitro-phenol	0,035 g
10	3-Nitro-4-N'-methylamino-N,N-di-β- hydroxyäthyl-anilin	0,21 g
	3-Nitro-4-amino-6-methyl-N-β,γ-dihydroxy- propylanilin	0,05 g
	2-Butoxy-äthanol	10 g
15	Carboxymethylcellulose	2 g
	Ammoniumlaurylsulfat	5 g
	Triäthanolamin (20 %)	0,125 g
	mit Wasser auffüllen auf	100 g

20 Der pH des Mittels beträgt 7.

Trägt man diese Mischung 25 Minuten lang bei 30 °C  
auf entfärbtes Haar auf, so verleiht sie diesem nach  
Spülen und Shampoonieren eine gold-sandfarbene

25 Tönung.

Beispiel 22

30 Man stellt folgendes Färbemittel her:

	1-[(3'-Nitro-4'-amino)phenoxy]-3-amino- 2-propanol	0,055 g
	1,4,5,8-Tetraamino-anthrachinon	0,105 g
35	2-Amino-3-nitro-toluol	0,035 g

1

	3-Nitro-4-amino-6-methyl-N- $\beta$ -aminoäthyl- anilin	0,03 g
5	Propylenglycol	10 g
	Cetylstearylalkohol, unter der Handels- bezeichnung ALFOL C16/18 von CONDEA	8 g
	Natriumcetylstearylsulfat, als CIRE DE LANETTE von HENKEL vertrieben	0,5 g
10	oxyäthyleniertes Ricinusöl, unter der Bezeichnung CEMULSOL B von RHONE-POULENC	1 g
	Ölsäurediäthanolamid	1,5 g
	Triäthanolamin (20 %)	2 g
	mit Wasser auffüllen auf	100 g

15

Der pH des Mittels ist 9.

Trägt man diese Mischung 40 Minuten bei 28 °C auf zu  
90 % natürlich weiße Haare auf, so verleiht sie diesen  
20 nach Spülen und Shampooen eine Goldblondfärbung.

### Beispiel 23

25 Man stellt folgendes Färbemittel her:

	1-[(2'-Amino-5'-nitro)phenoxy]-3-amino- 2-propanol	0,1 g
30	(3-Nitro-4-N- $\beta$ -aminoäthylamino)-phenoxy- äthanol	0,15 g
	3-Nitro-4-amino-6-methyl-N- $\beta$ , $\gamma$ -dihydroxy- propyl-anilin	0,05 g
	3-Nitro-4-N'-methylamino-N,N-di- $\beta$ - hydroxyäthylanilin	0,5 g
35	Propylenglycol	10 g

- 59 -

- 76 -

1

Hydroxyäthylcellulose, als CELLOSIZ E WPO3

von Union Carbide vertrieben

2 g

Dimethyl,alkyl,hydroxyäthyl-ammonium-

5 bromid (Alkyl = Talgderivat)

2 g

Ammoniak bis

pH 8

mit Wasser auffüllen auf

100 g

Trägt man diese Mischung 25 Minuten lang bei 28 °C  
 10 auf strohgelb entfärbtes Haar auf, so verleiht sie  
 diesem nach Spülen und Shampooonieren eine braune,  
 sehr kupferfarbene Tönung.

15 Beispiel 24

Man stellt folgendes Färbemittel her:

	1-[(3'-Nitro-4'-amino)phenoxy]-3-amino-2-propanol	0,5 g
20	1-[(2'-Amino-5'-nitro)phenoxy]-3-amino-2-propanol	0,2 g
	3-Nitro-4-amino-N-β-hydroxyäthyl-anilin	0,15 g
	3-Nitro-2-N'-β-aminoäthylamino-N,N-di-β-	
	hydroxyäthyl-anilin-dihydrochlorid	0,2 g
	Hydroxyäthylcellulose	2 g
25	Ammoniumlaurylsulfat	5 g
	Ammoniak (mit 22 °Be)	0,25 g
	mit Wasser auffüllen auf	100 g

Der pH des Mittels ist 9.

30

Trägt man diese Mischung 20 Minuten lang bei 28 °C  
 auf entfärbte Haare auf, so verleiht sie diesen nach  
 Spülen und Shampooonieren eine kupferrote Färbung.

1

Beispiel 25

5 Man stellt folgende Färbelösung her:

	1-[(2',4'-Diamino)phenoxy]-3-amino- 2-propanol-trihydrochlorid	0,11 g
	Resorcin	0,08 g
10	p-Phenylendiamin	0,3 g
	4-Amino-N,N-di-8-hydroxy-äthyl-anilin- dihydrochlorid	0,6 g
	3-Nitro-4-amino-N-8-hydroxypropyl-anilin	0,5 g
	3-N-Methylamino-4-nitro-phenoxy-äthanol	0,3 g
15	Cetylstearylalkohol, unter der Handels- bezeichnung ALFOL C16/18 von CONDEA	8 g
	Natriumcetylstearylsulfat CIRE DE LANETTE von HENKEL	0,5 g
20	oxyäthyleniertes Ricinusöl unter der Handelsbezeichnung CEMULSOL B von RHONE POULENC	1 g
	Ölsäurediäthanolamid	1,5 g
	Diäthylen-triamin-pentaessigsäure-penta- natriumsalz, MASQUOL DTPA	2,5 g
25	Natriumbisulfit (35 °Be)	1 g
	Ammoniak (22 °Be)	11 g
	Wasser, soviel wie nötig auf	100 g

30 Der pH des Mittels ist 10,1.

Zum Zeitpunkt der Anwendung gibt man 100 g Wasserstoff-  
peroxyd mit 6 % zu.

35 Trägt man diese Mischung 30 Minuten bei 30 °C auf  
strohgelb entfärbte Haare auf, so verleiht sie diesen  
nach Spülen und Shampooieren eine schwarz-braune

Beispiel 26

5 Man stellt folgende Färbemittel her:

	1-[(2',4'-Diamino)phenoxy]-3-amino-2-propanol-trihydrochlorid	0,4	g
	Resorcin	0,1	g
10	m-Aminophenol	0,13	g
	p-Phenylendiamin	0,125	g
	p-Aminophenol	0,13	g
	N-Methyl-p-aminophenol-sulfat	0,3	g
	2-Methyl-4-amino-5-nitro-phenol	0,4	g
15	Nonylphenol, oxyäthyleniert mit 4 Mol Äthylenoxyd, REMCOPAL 334 von GERLAND	21	g
	Nonylphenol, oxyäthyleniert mit 9 Mol Äthylenoxyd, REMCOPAL 349 von GERLAND	24	g
	Oleinsäure	4	g
20	2-Butoxy-äthanol	3	g
	Äthanol (96°)	10	g
	Pentatrium-salz der Diäthylentriamin-pentaessigsäure, MASQUOL DTPA	2,5	g
	Natriumbisulfit	1	g
25	Ammoniak mit 22 °Be	10	g
	Wasser, soviel wie nötig auf	100	g

Der pH des Mittels ist 10,5.

- 30 Zum Zeitpunkt der Anwendung gibt man 75 g 6%-iges Wasserstoffperoxyd zu.
- Trägt man diese Mischung 25 Minuten bei 30 °C auf zu 90 % natürlich weißes Haar auf, so verleiht sie diesem nach Spülen und Shampooieren eine Kastanienfärbung
- 35 mit aschfarbenen Schimmer.

1

Beispiel 27

5 Man stellt folgendes Färbemittel her:

	1-[(2',5'-Diamino)phenoxy]-3-amino-2-propanol-trihydrochlorid	0,153 g
	2,6-Dimethyl-3-acetylamino-phenol	0,089 g
10	Nonylphenol, oxyäthyleniert mit 4 Mol Äthylenoxyd, REMCOPAL 334 von GERLAND	21 g
	Nonylphenol, oxyäthyleniert mit 9 Mol Äthylenoxyd, REMCOPAL 349 von GERLAND	24 g
	Öleinsäure	4 g
15	2-Butoxy-äthanol	3 g
	Äthanol (96 °)	10 g
	Pentanatriumsalz der Diäthylentriamin-pentaessigsäure, MASQUOL DTPA	3,5 g
	Ammoniak (mit 22° Be)	10 g
20	Wasser, soviel wie nötig auf	100 g

Der pH des Mittels ist 10,5.

25 Zum Zeitpunkt der Anwendung gibt man 100 g Wasserstoffperoxyd mit 6 % zu.

Wird diese Mischung 25 Minuten bei 30 °C auf natürlicher-weise zu 90 % weißes Haar aufgebracht, so verleiht sie diesem nach Spülen und Shampooonieren eine blau-graue Färbung.

30



Beispiel 28

5 Man stellt folgendes Färbemittel her:

	1-[(2',5'-Diamino)phenoxy]-3-amino-2-propanol -	0,63 g
	2-Methyl-resorcin trihydrochlorid	0,14 g
	3-Acetyl-amino-phenol	0,135 g
10	(2,4-Diamino)-phenoxyäthanol-dihydrochlorid	0,06 g
	3-Nitro-4-amino-6-methyl-N-β-hydroxyäthyl-anilin	0,215 g
	1-[(3'-Nitro-4'-amino)phenoxy]-3-amino-2-propanol	0,3 g
15	Acrylsäurepolymerisat mit einem Molekulargewicht von 2 bis 3 Millionen, CARBOPOL 934 von GOODRICH CHEMICAL CO.	1,5 g
	Alkohol (96 °)	11 g
	2-Butoxy-äthanol	5 g
20	Trimethylcetylammmoniumbromid	1 g
	Äthylendiamintetraessigsäure TRILON B	0,1 g
	Ammoniak (22 °Be)	10 g
	Thioglycolsäure	0,2 g
25	Wasser, soviel wie nötig auf	100 g

Der pH des Mittels ist 10.

Zum Zeitpunkt der Anwendung fügt man 100 g Wasserstoffperoxyd mit 6 % zu.

30

Trägt man diese Mischung 25 Minuten lang bei 30 °C auf strohgelb entfärbtes Haar auf, so verleiht sie diesem nach Spülen und Shampooieren eine kastanienbraune Färbung.

Beispiel 29

5 Man stellt folgendes Färbemittel her:

	1-[(2',5'-Diamino)phenoxy]-3-amino-2-propanol-trihydrochlorid	0,306 g
10	(2,4-Diamino)phenyl-β-hydroxypropyläther-dihydrochlorid	0,255 g
	Nonylphenol, oxyäthyleniert mit 4 Mol Äthylenoxyd, CEMULSOL NP <sub>4</sub> von RHONE POULENC	12 g
	Nonylphenol, oxyäthyleniert mit 9 Mol Äthylenoxyd, CEMULSOL NP <sub>9</sub> von RHONE POULENC	15 g
15	Oleinalkohol, oxyäthyleniert mit 2 Mol Äthylenoxyd	1,5 g
	Oleinalkohol, oxyäthyleniert mit 4 Mol Äthylenoxyd	1,5 g
	Propylenglycol	6 g
20	Äthylendiamintetraessigsäure, unter der Bezeichnung "TRILON B" vertrieben	0,12 g
	Ammoniak (22 °Be)	11 g
	Thioglycolsäure	0,6 g
	Wasser, soviel wie nötig auf	100 g

25

Der pH des Mittels ist 9,9.

Zum Zeitpunkt der Anwendung fügt man 100 g 6-%iges Wasserstoffperoxyd zu.

30

Trägt man diese Mischung 30 Minuten bei 28 °C auf zu 90 % natürlich weißes Haar auf, so verleiht sie diesem nach Spülen und Shampooonieren eine frische blaue Färbung.

35

Beispiel 30

5 Man stellt folgendes Färbemittel her:

	1-[(2',4'-Diamino)phenoxy]-3-amino-2-propanol-trihydrochlorid	0,25 g
	p-Phenylendiamin	0,088 g
10	Oleinalkohol, oxyäthyleniert mit 2 Mol Äthylenoxyd	4,5 g
	Oleinalkohol, oxyäthyleniert mit 4 Mol Äthylenoxyd	4,5 g
	Ölsäureamid, oxyäthyleniert mit 12 Mol Äthylenoxyd, ETHOMEEN TO <sub>12</sub> von ARMOUR HESS	4,5 g
15	Kokosfettsäureendiäthanolamide	9 g
	Propylenglycol	4 g
	2-Butoxy-äthanol	8 g
20	Äthanol (96 °)	6 g
	Diäthylen-triamin-pentaessigsäure-pentanatriumsalz, MASQUOL DTPA	2 g
	Thioglycolsäure	0,5 g
	Ammoniak mit 22 °Be	10 g
25	Wasser, soviel wie erforderlich für	100 g

Der pH des Mittels ist 10,3.

30 Zum Zeitpunkt der Anwendung gibt man 85 g 6-%-iges Wasserstoffperoxyd zu.

Trägt man diese Mischung 25 Minuten bei 30 °C auf zu 90 % natürlich weißes Haar auf, so verleiht sie diesem nach Spülen und Shampooieren eine nachtblaue Färbung.

1

Beispiel 31

5 Man stellt folgendes Färbemittel her:

	1-[(2',4'-Diamino)phenoxy]-3-amino-2-propanol-trihydrochlorid	0,12 g
	p-Aminophenol	0,043 g
10	Cetylstearylalkohol ALFOL C16/18 von CONDEA	19 g
	2-Octyl-dodecanol, EUTANOL G von HENKEL	4,5 g
	Cetylstearylalkohol mit 15 Mol Äthylenoxyd, MERGITAL CS 15/E von HENKEL	2,5 g
15	Ammoniumlaurylsulfat mit 30 % Wirkstoff	12 g
	Kationisches Polymeres mit folgenden wiederkehrenden Einheiten:	
20	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{N}^+ \\ \diagdown \\ \text{Cl}^- \end{array} \text{---} (\text{CH}_2)_3 \text{---} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{N}^+ \\ \diagdown \\ \text{Cl}^- \end{array} \text{---} (\text{CH}_2)_6 \right]$	4 g
	Benzylalkohol	2 g
	Ammoniak (22 °Be)	11 g
25	Äthylendiamintetraessigsäure, TRILON B	1 g
	Natriumsulfit	1.2 g
	Wasser, soviel wie nötig auf	100 g

Der pH des Mittels ist 10.

30

Zum Zeitpunkt der Anwendung gibt man 75 g 6-iges Wasserstoffperoxyd zu.

Trägt man diese Mischung 20 Minuten bei 28 °C auf entfärbtes Haar auf, so verleiht sie diesem nach Spülen und Shampooieren eine champagner-rosa-farbene Tönung.

35

1

Beispiel 32

5 Man stellt folgendes Färbemittel her:

	1-[(2',4'-Diamino)phenoxy]-3-amino-2-propanol-trihydrochlorid	0,05 g
	Resorcin	0,15 g
10	m- Aminophenol	0,085 g
	2-Methyl-5-N-ß-hydroxyäthylamino-phenol	0,09 g
	p-Phenylendiamin	0,1 g
	2-Amino-3-nitro-phenol	0,405 g
	3-Nitro-4-amino-6-methyl-N-ß-aminoäthyl-	
15	anilin	0,08 g
	Acrylsäurepolymerisat mit einem Molekulargewicht von 2 bis 3 Millionen, CARBOPOL 934 von GOODRICH CHEMICAL CO	1,5 g
	Alkohol (96%)	11 g
20	2-Butoxy-äthanol	5 g
	Trimethylcetylammoniumbromid	1 g
	Äthylendiamintetraessigsäure TRILON B	0,1 g
	Ammoniak (22 °Be)	10 g
	Thioglycolsäure	0,2 g
25	Wasser, soviel wie erforderlich auf	100 g

Der pH des Mittels ist 10,3.

30 Zum Zeitpunkt der Anwendung gibt man 100 g 6 %-iges Wasserstoffperoxyd zu.

35 Trägt man diese Mischung 30 Minuten bei 28 °C auf strohgelb entfärbtes Haar auf, so verleiht sie diesem nach Spülen und Shampooen eine mittelbraun-kupferrote Färbung.

1

Beispiel 33

5 Man stellt folgendes Färbemittel her:

	1-[(3'-Methylamino-4'-nitro)phenoxy]-3-amino- 2-propanol-monohydrochlorid	0,3	g
	3-Nitro-4-amino-6-methyl-N-8'-hydroxy- 10 äthyl-anilin	0,8	g
	1,4,5,8-Tetraamino-anthrachinon	0,06	g
	2-Butoxy-äthanol	10	g
	Hydroxyäthylcellulose, CELLOSIZ WPO3 von UNION CARBIDE	2	g
15	Dimethyl,alkyl,hydroxyäthyl-ammonium- bromid (Alkyl = Talgderivat)	2	g
	Ammoniak (mit 5 %)	1	g
	Wasser, soviel wie nötig auf	100	g

20 Der pH des Mittels ist 7.

Trägt man diese Mischung 20 Minuten bei 30 °C auf  
entfärbtes Haar auf, so verleiht sie diesem nach  
Spülen und Shampooen eine hell kupferfarbene

25 Färbung.

Beispiel 34

Man stellt folgendes Färbemittel her:

30

	1-[(3'-Methylamino-4'-nitro)phenoxy]-2-amino- propanol-monohydrochlorid	1	g
	2-Butoxy-äthanol	10	g
	Cetylstearylalkohol, unter der Bezeichnung		
35	ALFOL C16/18 von CONDEA verkauft	8	g

1

	Natriumcetylstearylsulfat, als CIRE DE LANETTE von HENKEL vertrieben	0,5	g
5	Äthoxyliertes Ricinusöl, unter der Handelsbezeichnung "CEMULSOL B" von RHONE POULENC vertrieben	1	g
	Ölsäurediäthanolamid	1,5	g
	Triäthanolamin (in 20 %-iger Lösung)	2	g
10	Wasser, soviel wie erforderlich auf	100	g

Der pH des Mittels ist 7,5.

bei 28 °C

Trägt man diese Mischung 30 Minuten/auf entfärbtes Haar auf, so verleiht sie diesem nach Spülen und Shampooonieren eine Färbung 4,5 Y 8,5/13 (nach Munsell)

### Beispiel 35

20 Man stellt folgendes Färbemittel her:

	1-[(2',4'-Diamino)phenoxy]-3-dimethylamino-2-propanol-monohydrat-trihydrochlorid	0,836	g
	p-Phenylendiamin	0,256	g
25	Nonylphenol mit 4 Mol Äthylenoxyd, CEMULSOL NP4 von RHONE POULENC	21	g
	Nonylphenol mit 9 Mol Äthylenoxyd CEMULSOL NP 9, RHONE POULENC	24	g
	Oleinsäure	4	g
30	2-Butoxy-äthanol	3	g
	Äthanol (96°)	10	g
	Pentanatriumsalz der Diäthylentriamin-pentaessigsäure, MASQUOL DTPA	2,5	g
	Thioglycolsäure.	0,6	g
35	Ammoniak (mit 22 °Be)	10	g
	Wasser, soviel wie nötig auf	100	g

- 79 -

- 87 -

1

Der pH des Mittels ist 10,2.

- 5 Zum Zeitpunkt der Anwendung gibt man 120 g Wasserstoffperoxyd mit 6 % hinzu.

Trägt man diese Mischung 25 Minuten bei 28 °C auf.

- zu 90 % natürlich weißes Haar auf, so verleiht sie  
10 diesem, nach Spülen und Shampooen eine nachtblaue Färbung.

### Beispiel 36

15

Man stellt folgendes Färbemittel her:

Chlor-[2-hydroxy-(2',4'-diamino)-3-phenoxy]-		
propyltrimethylammonium-dihydrochlorid-		
20	semihydrat	0,35 g
	p-Phenylendiamin	0,108 g
	Nonylphenol, oxyäthyleniert mit 4 Mol	
	Äthylenoxyd, REMCOPAL 334 von GERLAND	21 g
	Nonylphenol, oxyäthyleniert mit 9 Mol	
25	Äthylenoxyd, REMCOPAL 349 von GERLAND	24 g
	Oleinsäure	4 g
	2-Butoxy-äthanol	3 g
	Äthanol (mit 96 °)	10 g
	Pentatrium-salz der Diäthylentriamin-	
30	pentaessigsäure, MASQUOL DTPA	2,5 g
	Natriumbisulfit (35 °Be)	1 g
	Ammoniak (mit 22 °Be)	10 g
	Wasser, soviel wie erforderlich auf	100 g

- 35 Der pH des Mittels ist 10.



1

Zum Zeitpunkt der Anwendung gibt man 100 g 6-%iges Wasserstoffperoxyd zu.

- 5 Trägt man diese Mischung 20 Minuten bei 30 °C auf zu 90 % natürlich weiße Haare auf, so verleiht sie diesen nach Spülen und Shampooonieren eine blaugraue Färbung.

# 10 B e i s p i e l 37

Man stellt folgendes Färbemittel her:

15	1-[(2',4'-Diamino)phenoxy]-3-dimethylamino-2-propanol-trihydrochlorid-monohydrat	0,35 g
	p-Aminophenol	0,109 g
	Acrylsäurepolymerisat mit einem Molekulargewicht von 2 bis 3 Millionen, CARBOPOL 934 von GOODRICH CHEMICAL CO	3 g
20	Äthanol (96 °)	11 g
	2-Butoxyäthanol	5 g
	Trimethylcetylammoniumbromid	2 g
	Äthylendiamintetraessigsäure "TRILON B"	0,2 g
	Ammoniak (22 °Be)	10 g
25	Natriumbisulfit (35 °Be)	1 g
	Wasser, soviel wie erforderlich für	100 g

Der pH des Mittels ist 9,8.

- 30 Zum Zeitpunkt der Anwendung gibt man 100 g 6 %-iges Wasserstoffperoxyd zu.

- 35 Trägt man diese Mischung 25 Minuten bei 28 °C auf bis zu weiß entfärbtes Haar auf, verleiht sie diesem nach Spülen und Shampooonieren eine rosafarbene Nuance mit Goldschimmer.

1

Beispiel 38

Man stellt folgendes Färbemittel her:

5

1-[(2',4'-Diamino)phenoxy]-3-dimethylamino-  
2-propanol-trihydrochlorid-monohydrat

0,13 g

p-Phenylendiamin

0,08 g

p-Aminophenol

0,16 g

10 Resorcin

0,13 g

m-Aminophenol

0,09 g

2-Methyl-5-N-β-hydroxyäthylamino-phenol

0,1 g

3-N-Methylamino-4-nitro-phenoxyäthanol

0,03 g

Oleinalkohol, oxyäthyleniert mit 2 Mol

15 Äthylenoxyd

4,5 g

Oleinalkohol, oxyäthyleniert mit 4 Mol

Äthylenoxyd

4,5 g

Oleinamin, oxyäthyleniert mit 12 Mol

Äthylenoxyd, ETHOMEEN TO<sub>12</sub> von ARMOUR HESS

4,5 g

20 Kokosfettsäureendiäthanolamide

9 g

Propylenglycol

4 g

2-Butoxy-äthanol

8 g

Äthanol (96°)

6 g

Pentanatriumsalz der Diäthylentriamin-

25 pentaessigsäure, MASQUOL DTPA

2 g

Hydrochinon

0,15 g

Natriumbisulfidlösung (35 °Be)

1,3 g

Ammoniak (mit 22 °Be)

10 g

Wasser, soviel wie erforderlich auf

100 g

30

Der pH des Mittels ist 10.

Zum Zeitpunkt der Anwendung gibt man 120 g 6 %-iges  
Wasserstoffperoxyd zu.

35 Trägt man diese Mischung 25 Minuten bei 28 °C auf bis  
zu 90 % natürlich weißes Haar auf, so verleiht sie

... nach Spülen und Shampooieren eine haselnuß-

1

Beispiel 39

Man stellt folgendes Färbemittel her:

5

1-[(2',4'-Diamino)phenoxy]-3-dimethylamino-  
2-propanol-trihydrochlorid-monohydrat

0,25 g

p-Phenylendiamin

0,4 g

p-Aminophenol

0,6 g

10 2-Methyl-resorcin

0,4 g

2-Methyl-5-N-8-hydroxyäthylamino-phenol

0,25 g

2-Amino-3-nitro-phenol

0,2 g

Nonylphenol, oxyäthyleniert mit 4 Mol

Äthylenoxyd, REMCOPAL 334 von GERLAND

21 g

16 Nonylphenol, oxyäthyleniert mit 9 Mol

Äthylenoxyd, REMCOPAL 349 von GERLAND

24 g

Oleinsäure

4 g

2-Butoxy-äthanol

3 g

Äthanol (96 °)

10 g

20 Pentanatriumsalz von Diäthylen-triamin-  
pentaessigsäure, MASQUOL DTPA

2,5 g

Natriumbisulfitlösung (35 °Be)

1 g

Ammoniak (22 °Be)

10 g

Wasser bis auf

100 g

25

Der pH der Mittels ist 10,1.

Zum Zeitpunkt der Anwendung gibt man 120 g 6 %-iges  
Wasserstoffperoxyd zu.

30

Trägt man diese Mischung 15 Minuten bei 30 °C auf bis  
auf strohgelb entfärbtes Haar auf, so verleiht sie  
diesem nach Spülen und Shampooieren ein kupfriges  
Kastanienbraun.

35

- 74 -

- 34 -

1

Beispiel 40

Man stellt folgendes Färbemittel her:

5

1-[(2',4'-Diamino)phenoxy]-3-dimethylamino-  
2-propanol-trihydrochlorid-monohydrat 0,075 g

p-Phenylendiamin 0,20 g

N,N-di- $\beta$ -Hydroxyäthyl-p-phenylendiamin-  
dihydrochlorid

0,09 g

N-Methyl-p-aminophenol-sulfat 0,115 g

2-Methylresorcin 0,3 g

m-Aminophenol 0,085 g

1-Amino-2-nitro-4-N- $\beta$ -hydroxyäthylamino-

15 5-methyl-benzol 0,18 g

(3-Nitro-4-N- $\beta$ -aminoäthylamino)-phenoxy-  
äthanol

0,15 g

Cetylstearylalkohol, ALFOL C16/18E von  
CONDEA

8 g

20 Natriumcetylstearylsulfat, als CIRE DE  
LANETTE von HENKEL vertrieben

0,5 g

oxyäthyleniertes Ricinusöl, CEMULSOL B  
von RHONE POULENC

1 g

Ölsäure-diäthanolamid

1,5 g

25 Diäthylentriamin-pentaessigsäure-penta-  
natriumsalz, MASQUOL DTPA

2,5 g

Mercaptobernsteinsäure

0,3 g

Ammoniak mit 22 °Be

11 g

Wasser, soviel wie nötig auf

100 g

30

Der pH des Mittels ist 9,3.

Zum Zeitpunkt der Anwendung gibt man 100 g 6-%-iges  
Wasserstoffperoxyd zu. Trägt man diese Mischung 25 Minuten,

35 bei 25 °C auf zu 90 % natürlich weißes Haar auf, so  
verleiht sie diesem, nach Spülen und Shampooieren

- 75 -  
- 92 -

1 Beispiel 41

Man stellt folgendes Färbemittel her:

5	2-Hydroxy-(2',4'-diamino)-3-phenoxy-propyl-trimethylammoniumchlorid-dihydrochlorid-semihydrat	0,1	g
	p-Toluylendiamin-dihydrochlorid	0,085	g
	p-Aminophenol	0,155	g
10	Resorcin	0,08	g
	m-Aminophenol	0,09	g
	2-Methyl-5-N-8-hydroxyäthylamino-phenol	0,1	g
	Acrylsäurepolymerisat mit einem Molekulargewicht von 2 bis 3 Millionen, CARBOPOL 934		
15	von GOODRICH CHEMICAL CO	1,5	g
	Äthanol (mit 96 °)	11	g
	2-Butoxy-äthanol	5	g
	Trimethylcetylammmoniumbromid	1	g
	Äthylendiamintetraessigsäure, TRILON B	0,1	g
20	Ammoniak (22 ° Be)	10	g
	Thioglycolsäure	0,2	g
	Wasser bis auf	100	g

Der pH des Mittels ist 9,9.

25

Zum Zeitpunkt der Anwendung gibt man 100 g Wasserstoffperoxyd, 6-%ig, zu.

Trägt man diese Mischung 25 Minuten bei 28 °C auf zu 90 % natürlich weißes Haar auf, so verleiht sie diesem nach Spülen und Shampoonieren eine haselnußbraune Färbung.

30

Selbstverständlich sind die oben aufgeführten Ausführungsformen in keiner Weise einschränkend und können verändert werden, ohne den Rahmen der Erfindung zu

35